

**INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID (ICMM)  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (UAM)  
FACULTAD DE CIENCIAS**

# **DOBLES WOLFRAMATOS Y DOBLES MOLIBDATOS TETRAGONALES PARA LÁSERES EN $\lambda = 2 \mu\text{m}$**

## **Tesis Doctoral**

**José María Cano Torres  
Madrid, Junio de 2010**





## RESUMEN

Este trabajo trata sobre el proceso de crecimiento cristalino mediante el método Czochralski de monocristales de composición  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ,  $T = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  dopados con  $\text{Tm}^{3+}$ , así como de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  codopado con  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ . Se han caracterizado las propiedades espectroscópicas del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ,  $T = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  o  $\text{Lu}^{3+}$ , obteniéndose la posición de los niveles de energía de este ión, sus propiedades radiativas, las secciones eficaces de absorción, emisión y ganancia y la vida media experimental para las principales transiciones láser de este ión y, en su caso, también del  $\text{Ho}^{3+}$ . Las características de los cristales crecidos y sus propiedades espectroscópicas se discuten a la luz de los resultados de emisión láser de las transiciones  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  y  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  del  $\text{Ho}^{3+}$ . El desorden local de la estructura tetragonal (grupo espacial  $I\bar{4}$ ) de los monocristales considerados, posibilita rangos de sintonía láser superiores a 200 nm en la región  $\lambda \approx 1750\text{-}2100$  nm, y abre una perspectiva favorable para su aplicación en la generación de pulsos láser de femtosegundos. A fin de mitigar los efectos térmicos asociados al calentamiento de estos cristales durante la operación láser, se ha estudiado el crecimiento mediante Epitaxia en Fase Líquida de láminas dopadas con  $\text{Yb}^{3+}$  sobre sustratos isoestructurales transparentes. Las láminas de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  poseen diferencia de parámetro de red casi cero con relación a los sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . Esto permite obtener láminas de calidad cristalina comparable a la de los monocristales y con propiedades espectroscópicas del  $\text{Yb}^{3+}$  favorables para su aplicación como láser de disco.

## ABSTRACT

This work deals with the investigation of Czochralski crystal growth process applied to  $\text{Tm}^{3+}$  doped single crystals with chemical formula  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ,  $T = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  or  $\text{Gd}^{3+}$ , and  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , as well as  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  co-doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ . The optical spectroscopy of  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  where appropriated, doped  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ,  $T = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  or  $\text{Lu}^{3+}$ , was studied. Energy levels schemes, radiative properties, absorption, emission and gain cross-sections and experimental lifetimes of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  are determined. The characteristics of the crystals grown and the spectroscopic properties of the lasing lanthanides are discussed in connection to the  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$   $\text{Tm}^{3+}$  and  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$   $\text{Ho}^{3+}$  laser emissions. The concerned compounds crystallize in the tetragonal structure (space group  $I\bar{4}$ ), with a locally disordered cation distribution. This allows to achieve more than 200 nm of tuning range in the spectral region  $\lambda \approx 1750\text{-}2100$  nm, implying good prospects for femtosecond ultrashort pulse generation. In order to minimize sample heating expected during laser operation,  $\text{Yb}^{3+}$  doped layers have been grown on transparent isostructural substrates by using Liquid Phase Epitaxy.  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  layers grown on  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  substrate are characterized by near to zero lattice mismatch. These layers have a crystalline quality similar to that of single crystals and good  $\text{Yb}^{3+}$  spectroscopic properties. These are good prospects for future implementation of thin disk lasers with these materials.





## **PREFACIO**

La investigación asociada a la presente tesis se ha realizado en el Departamento de Materiales Fotónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), y ha estado supervisada por la Dra. María Dolores Serrano de dicho Departamento. La tutorización de la tesis, los estudios de tercer ciclo conducentes a la obtención del Diploma de Estudios Avanzados (DEA) y la defensa del trabajo de tesis, se han realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la supervisión del Dr. Máximo León.

En el marco de la experimentación asociada a la tesis, se ha colaborado activamente con distintos grupos nacionales y europeos, dirigidos entre otros por los Profesores Valentín Petrov del Max Born Institute de Berlín, Alexander Lagatski de la Universidad de St. Andrews y Francisco José Valle del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC.

La tesis ha sido posible en gran parte gracias a la financiación a través del programa de becas I3P 2005 (actualmente JAE) del CSIC y el Ministerio de Ciencia e Innovación, a quienes el autor de este trabajo agradece sinceramente su aportación.



## AGRADECIMIENTOS

En el proceso de elaboración de esta tesis han sido muchas las personas que han colaborado en muy distintas facetas, y a quienes me gustaría dedicar unas breves líneas de agradecimiento

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Dolores Serrano su dirección de tesis y su apoyo en este largo camino. Del mismo modo, hago extensivo este agradecimiento al Director del ICMM, el Profesor Federico Soria, por su aceptación en el centro para realizar la tesis.

En segundo lugar agradezco al Profesor Carlos Zaldo del ICMM su apoyo y ayuda constante en todas las facetas de esta tesis. Sin él, este trabajo sería mucho más discreto o no hubiera sido posible.

Agradezco al departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, a su director, y de forma particular al Dr. Máximo León como tutor de esta tesis, por su aceptación en el programa de Doctorado del departamento y la revisión de este trabajo.

A los miembros del tribunal.

A los miembros del grupo de “Materiales Fotónicos” del ICMM: a la Profesora Concepción Cascales, por su ayuda con el cálculo de niveles de energía a partir del modelo del Campo del Cristal y su asesoramiento en el análisis a partir de DRX; al Dr. Mauricio Rico, que me ha introducido en múltiples campos de la espectroscopia y la operación láser en monocristales; a la Dra. Xiumei Han, sin la cual, no podría hablar en esta tesis de monocristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ ; a la Dra. Fátima Esteban, en cuya compañía aprendí las bases del crecimiento cristalino, y que me ha asesorado en aspectos tan variados como la síntesis química o el análisis térmico. A título personal, agradezco a los tres doctores su condición de amigos, con los que he pasado muy buenos momentos, la cual brilla aun más que su colaboración en este trabajo.

En esta tesis, se incluyen resultados obtenidos en colaboración con otros grupos del ICMM y otras universidades en centros de investigación. Quiero agradecer al Profesor Valentín Petrov y su grupo del Max Born Institute de Berlín, su colaboración en la operación láser de los monocristales de Tulio obtenidos en esta tesis; al Profesor Alexander Lagatski y su grupo de la Universidad de St. Andrews, por el láseo de los monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  co-dopados con Tulio y Holmio; al Profesor Francesc Díaz y su grupo de la Universidad Rovira i Virgili de Tarragona por las medidas de perfilometría en epitaxias; al Profesor Francisco José Valle del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, por los estudios de composición de los cristales a partir de FRX; al Dr. Christian Kränkel de la Universidad de Hamburgo por su colaboración en las medidas de vida media mediante el método “pin-hole”; a la Dra. Ana Ruiz, del departamento de Nanoestructuras y Superficies del ICMM, quien me ha introducido en el método “rocking- curve” de análisis de superficies.

Del mismo modo, quiero agradecer en unas breves líneas la ayuda de los encargados y técnicos de las unidades de apoyo del ICMM: José Berjano (DRX), Carlos Alonso (Electrónica), José Flores y su equipo (Mecánica y soldadura), etc.

A un nivel más personal, mi gratitud más sincera a los becarios tanto antiguos como actuales del grupo de “Materiales Fotónicos” del ICMM, con los que he compartido esta experiencia: al Dr. Alberto García Cortés, por su amistad y apoyo todos estos años; al Dr. Fernando Perales, Rocío Calderón, David Moreno, José Manuel Herrero y Carolina López, por ser mucho más que compañeros de trabajo.

Igualmente, a todos los compañeros de despacho, que han sido muchos, y han compartido conmigo este largo y duro camino, a todos los compañeros del ICMM y la UAM que he conocido desde mi tiempo de estudiante de Licenciatura, con los que he pasado momentos inolvidables.

Finalmente, a mi familia y amigos, sin los cuales, no hubiera tenido el ánimo necesario para concluir este largo camino.

Para mis padres y mi familia



## ÍNDICE

Resumen/Abstract	i
Prefacio	iii
Agradecimientos	v
 <b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b>	 1
1.1. Referencias	11
 <b>CAPÍTULO II. DOBLES WOLFRAMATOS Y DOBLES MOLIBDATOS MONOCRISTALINOS</b>	 13
2.1. Antecedentes y situación actual	15
2.2. Métodos de preparación de dobles wolframatos y dobles molibdatos	19
2.3. Polimorfismo y crecimiento cristalino	21
2.4. Dobles wolframatos y dobles molibdatos de Sodio	26
2.4.1. Estructura cristalina	26
2.4.2. Propiedades físicas	33
2.4.2.A. Propiedades mecánicas	33
2.4.2.B. Propiedades térmicas	34
2.4.2.C. Propiedades ópticas	37
A. Rango de transparencia	37
B. Índice de refracción	38
C. Espectros Raman en DW y DMo	42
2.5. Referencias	45
 <b>CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE LOS LANTÁNIDOS</b>	 53
3.1. Los lantánidos como iones ópticamente activos	55
3.2. Niveles de energía de los lantánidos en la red cristalina	58
3.2.1. Hamiltoniano del ión libre, $H_{IL}$	59
3.2.2. Hamiltoniano del campo cristalino, $H_{CC}$	61
3.3. Transiciones electrónicas en los lantánidos	64
3.3.1. Probabilidad de transición electrónica	66
3.3.1.A. Teoría de Judd-Ofelt sobre las transiciones electrónicas en lantánidos	68
3.3.1.B. Método Fuchtbauer-Lademburg	72
3.3.2. Transiciones no radiativas	72
3.3.2.A. Relajación multifonónica	73
3.3.2.B. Transferencia de energía entre iones	74
A. Probabilidad de transferencia directa dador-aceptor	75
B. Probabilidad de transferencia limitada por difusión	77
C. Probabilidad de transferencia por difusión rápida	77
3.3.3. Aumento de frecuencia (up-conversion)	77
3.4. Lantánidos trivalentes de interés láser	79
3.4.1. $Yb^{3+}$	80

3.4.2. $\text{Tm}^{3+}$ .....	81
3.4.3. $\text{Ho}^{3+}$ .....	83
3.4.4. Codopaje de Tulio con otros lantánidos .....	84
3.4.4.A. Yb-Tm .....	84
3.4.4.B. Tm-Ho .....	85
3.4.4.B. Yb-Tm-Ho .....	86
3.5. Referencias .....	87

## **CAPÍTULO IV. TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....**

4.1. Síntesis de dobles wolframatos y molibdatos .....	95
4.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX) .....	97
4.3. Análisis térmico diferencial (ATD) .....	100
4.4. Crecimiento Cristalino .....	101
4.4.1. Crecimiento de monocristales mediante la técnica Czochralski .....	101
4.4.1.A. Equipo experimental .....	101
4.4.1.B. Preparación previa .....	104
4.4.1.C. Proceso de crecimiento .....	105
4.4.2. Crecimiento de monocristales a partir de soluciones a alta temperatura .....	108
4.4.2.A. Equipo experimental .....	109
4.4.2.B. Preparación previa .....	109
4.4.2.C. Proceso de crecimiento .....	110
4.4.3. Crecimiento de láminas epitaxiales mediante la técnica de Epitaxia en Fase Líquida .....	111
4.4.3.A. Equipo experimental .....	113
4.4.3.B. Preparación previa y proceso de crecimiento de láminas delgadas .....	113
4.4.4. Análisis químico de dobles wolframatos y dobles molibdatos .....	114
4.5. Orientación, corte y pulido de monocristales .....	116
4.5.1. Orientación del cristal .....	116
4.5.2. Mecanizado .....	119
4.6. Técnicas de análisis y caracterización superficial .....	121
4.6.1. Observación de muestras en el SEM .....	121
4.6.2. Perfilometría óptica superficial .....	122
4.7. Medida del índice de refracción lineal .....	123
4.8. Espectroscopia óptica .....	124
4.8.1. Absorción Óptica .....	124
4.8.2. Fotoluminiscencia .....	128
4.8.3. Medida de la vida media .....	132
4.9. Referencias .....	133

## **CAPÍTULO V. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES Y EPITAXIAS DE DOBLES WOLFRAMATOS .....**

5.1. Crecimiento de monocristales de $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ mediante la técnica Czochralski .....	137
5.1.1. Crecimiento de dobles wolframatos de Sodio .....	137
5.1.2. Los dobles molibdatos de Sodio con Tulio .....	146
5.1.3. Crecimiento de monocristales de $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ a partir de soluciones a alta temperatura .....	148



<b>5.2. Crecimiento de dobles wolfratos en lámina delgada mediante Epitaxia en Fase Líquida</b>	149
5.2.1. Diseño de la composición de la lámina y del sustrato	150
5.2.2. Proceso de crecimiento por LPE	152
5.2.2.A. Crecimiento de sustratos de $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ y $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$	152
5.2.2.B. Estudio de las propiedades de la solución $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ : Yb /Flujo, con T = La, Gd	153
5.2.2.C. Preparación del crecimiento	155
5.2.2.D. Crecimiento de láminas delgadas de $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$ por LPE	157
5.2.2.E. Crecimiento de láminas delgadas de $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$ por LPE	158
<b>5.3. Caracterización de láminas de <math>\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2</math> crecidas sobre sustratos de <math>\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2</math></b>	161
<b>5.4. Referencias</b>	169
 <b>CAPÍTULO VI. ESPECTROSCOPIA DEL <math>\text{Tm}^{3+}</math> Y <math>\text{Ho}^{3+}</math> EN DOBLES WOLFRAMATOS DE SODIO</b>	171
 <b>6.1. Medida del índice de refracción en dobles wolfratos y dobles molibdatos</b>	179
<b>6.2. Espectroscopia del <math>\text{Tm}^{3+}</math></b>	182
6.2.1. $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	182
6.2.1.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	182
6.2.1.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	187
6.2.1.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	190
6.2.2. $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	192
6.2.2.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	192
6.2.2.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	196
6.2.2.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	198
6.2.3. $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	199
6.2.3.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	199
6.2.3.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	204
6.2.3.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	206
6.2.4. $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	207
6.2.4.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	207
6.2.4.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	211
6.2.4.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	213
<b>6.3. Dinámica de la fluorescencia del <math>\text{Tm}^{3+}</math></b>	215
6.3.1. Determinación de la vida media	218
6.3.1.A. $^1\text{D}_2$	218

6.3.1.B. $^1G_4$ .....	220
6.3.1.C. $^3H_4$ .....	222
6.3.1.D. $^3F_4$ .....	224
6.4. Transferencia $Tm^{3+}$ - $Ho^{3+}$ .....	226
6.5. Referencias .....	230
 CAPÍTULO VII. DISCUSIÓN .....	 233
7.1. Adecuación de los métodos de crecimiento Czochralski y TSSG a la obtención de DW y DMO dopados con Tulio .....	235
7.2. Valoración de los resultados espectroscópicos del $Tm^{3+}$ en dobles wolfratos tetragonales .....	242
7.3. Comparación de la espectroscopia del Tulio en dobles wolfratos de Sodio y otros cristales láser .....	249
7.4. Operación láser en régimen continuo de dobles wolfratos tetragonales dopados con Tulio .....	253
7.5. Operación láser de cristales codopados con Tm y Ho: ampliación del rango de sintonía .....	259
7.6. ¿Pueden las epitaxias compensar la baja conductividad térmica de los dobles wolfratos tetragonales? .....	262
7.7. Referencias .....	264
 CONCLUSIONES .....	 265
 APÉNDICE A. ELEMENTOS DE MATRIZ PARA EL ANÁLISIS JUDD-OFELT .....	 271
 APÉNDICE B. LISTA DE PUBLICACIONES .....	 273





# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN



En 2010 se cumplen 50 años de la primera demostración del láser de rubí ( $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) llevada a cabo por Theodore Maiman.<sup>1</sup> En estos años los láseres han pasado de ser una demostración de laboratorio a formar parte esencial de la actividad humana tanto en aspectos tecnológicos como lúdicos y sociales. Algunas de las aplicaciones más relevantes están en el ámbito de las comunicaciones mediante la propagación de pulsos láser con longitud de onda  $\lambda = 1.1, 1.3$  y  $1.5 \mu\text{m}$  a través de fibra óptica de vidrio;<sup>2,3</sup> en tecnología de corte y soldadura de metales, plásticos y textiles así como en el marcado de materiales cerámicos;<sup>4</sup> en técnicas medioambientales el LIDAR (del inglés *Laser Imaging Detection and Ranging*) supone una herramienta básica de análisis de contaminantes, medida de la velocidad del viento y análisis topográfico;<sup>5</sup> en medicina la técnica LASIK<sup>6</sup>, desarrollada por el doctor José Ignacio Barraquer, domina determinadas intervenciones quirúrgicas oftalmológicas, particularmente la corrección de la curvatura de la córnea, y además se utiliza para la destrucción de cálculos de riñón, cáncer de próstata,<sup>7</sup> diagnóstico fluorescente,<sup>8,9</sup> bisturí quirúrgico<sup>10</sup> y tratamientos dermatológicos;<sup>11</sup> en metrología la coherencia de la luz láser permite realizar análisis tridimensionales, y medidas de alta precisión en disciplinas tan variadas como la interferometría o la gravimetría;<sup>12</sup> el láser se ha incorporado como cabeza de escritura/lectura en dispositivos de almacenamiento masivo de datos tales como el BLU RAY, DVD y formatos similares;<sup>13</sup> en Ciencia el láser está omnipresente, los cabezales de los microscopios de fuerzas atómicas<sup>14</sup> y equipos de análisis de composición mediante la creación de plasmas<sup>15</sup> son sólo dos ejemplos. Particular atención merece su papel en las técnicas de fisión en la confinación de plasmas generados mediante el impacto de pulsos láser en blancos de  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ .<sup>16</sup>

Esta penetración del láser como elemento constitutivo de otros sistemas más complejos o para la realización de funciones únicas ha sido posible gracias al avance de las prestaciones láser en diversos formatos. Los láseres de gas (excímeros, Ar, Kr, etc) y de colorantes disueltos en medios líquidos (generalmente alcoholes), cuyas ventas han dominado los sistemas láser hasta la década 1990-2000, han dado paso a láseres y sistemas láser en medios sólidos. Los láseres de semiconductor de unión p-n han destacado por su elevada eficiencia de conversión de energía eléctrica en óptica y por el alto grado de miniaturización obtenido. Si bien su emisión está limitada generalmente a la región infrarroja del espectro electromagnético, se utilizan en la actualidad como fuente de bombeo óptico de otros láseres (ver Ref. 17 para una revisión histórica de la evolución del bombeo con diodos laser). El desarrollo de uniones p-n en  $\text{GaN}$ <sup>18</sup> ha permitido implementar láseres de semiconductor en el azul, si bien a día de hoy sus prestaciones están aún lejos de las obtenidas con láseres de diodo IR. Los láseres de estado sólido utilizan monocristales dopados con iones de los grupos de los metales de transición y lantánidos capaces de absorber luz de fuentes de bombeo (no necesariamente coherente) y transformar su frecuencia para dar lugar a luz láser (generalmente con alto grado de coherencia). Estos últimos láseres, que son el objeto del presente trabajo, incorporan cada vez en mayor cantidad monocristales con propiedades ópticas no lineales para el control de la frecuencia de emisión.

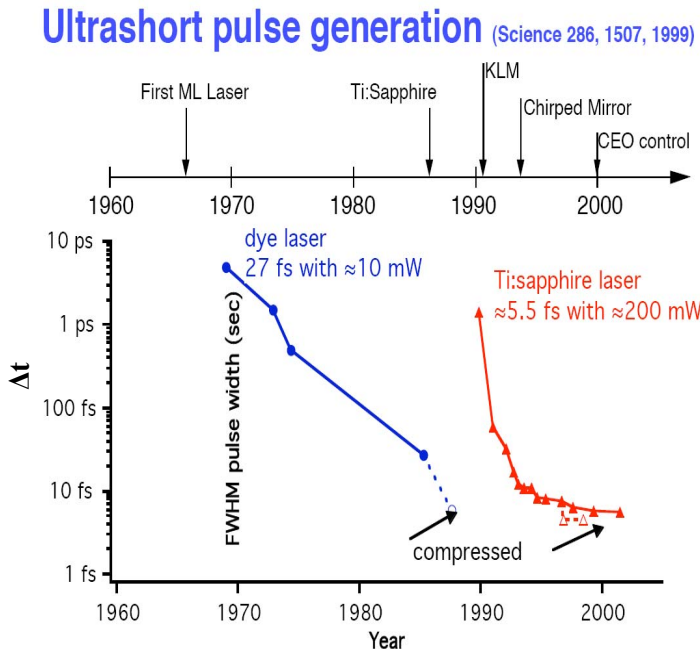
El funcionamiento de los láseres puede ocurrir bien en régimen continuo o bien en régimen pulsado. En el último caso la energía se almacena en la cavidad durante un tiempo de espera y se emite durante el corto periodo de la duración del pulso. De esta forma la potencia instantánea liberada es mucho mayor que en el régimen continuo y da lugar a interacciones luz-medio de gran interés.

Como resultado de estas interacciones, se observan efectos tales como la creación de plasmas, la extracción de materia con baja disipación térmica al ambiente o la excitación de la respuesta óptica no lineal del medio láser, entre otros.

Durante los pasados 50 años hemos asistido a una carrera para disminuir la duración temporal de los pulsos láser. La Figura 1.1 muestra una cronología de los hitos más relevantes. El desarrollo de láseres pulsados ha discurrido parejo a la innovación en técnicas de modulación bien de la fase o de la amplitud de onda. Las técnicas de control del factor de calidad de la cavidad (*Q-switch*) permitieron penetrar en el rango del nanosegundo con cristales basados en Nd-YAG y otros dopajes de lantánidos en YAG. Sin embargo, por debajo de esta barrera las propiedades espectroscópicas de los cristales imponen límites a la duración de los pulsos.

Conviene recordar que el principio de incertidumbre de la Mecánica Cuántica condiciona la composición espectral  $\Delta\nu$  de un pulso láser de duración  $\Delta t$ . En particular  $\Delta\nu\Delta t \geq \text{constante}$ . En consecuencia, los pulsos de luz muy cortos son pulsos policromáticos que requieren una composición grande en frecuencias. En la hipótesis de un pulso con forma gaussiana, la condición del principio de incertidumbre se escribe como:  $\Delta\nu\Delta\tau \geq 0.441$ . La Tabla 1.1 muestra la anchura espectral requerida en términos de longitud de onda  $\Delta\lambda$  para soportar un pulso de duración  $\Delta t$  centrado en  $\lambda_0 = 1 \mu\text{m}$ .

En relación a los datos de la Tabla 1.1, se concluye que hasta 1 ps la inmensa mayoría de los medios sólidos poseen transiciones de absorción y emisión con anchura espectral suficiente para soportar el carácter policromático del pulso. Para pulsos más cortos es necesario prestar atención a las propiedades espectroscópicas del medio láser. En general los láseres basados en metales de transición con electrones de valencia  $d$  poseen una fuerte interacción con el entorno cristalino, lo que da lugar a bandas anchas ( $\approx 100\text{-}150 \text{ nm}$ ) en el visible e infrarrojo cercano.  $\text{Cr}^{3+,4+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$  son los metales de transición típicamente utilizados para el diseño de láseres de estado sólido. De hecho, en la actualidad la inmensa mayoría de los láseres de femtosegundos están basados en el denominado Ti-zafiro, esto es  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  monocristalino, que fue desarrollado por Moulton en 1986.<sup>19,20</sup>



$\Delta t$	$\Delta\lambda (\lambda_0=1\mu\text{m})$
100 ps	$>0.01 \text{ nm}$
10 ps	$>0.1 \text{ nm}$
1 ps	$>1 \text{ nm}$
100 fs	$>10 \text{ nm}$
50 fs	$>20 \text{ nm}$
20 fs	$>50 \text{ nm}$
10 fs	$>100 \text{ nm}$

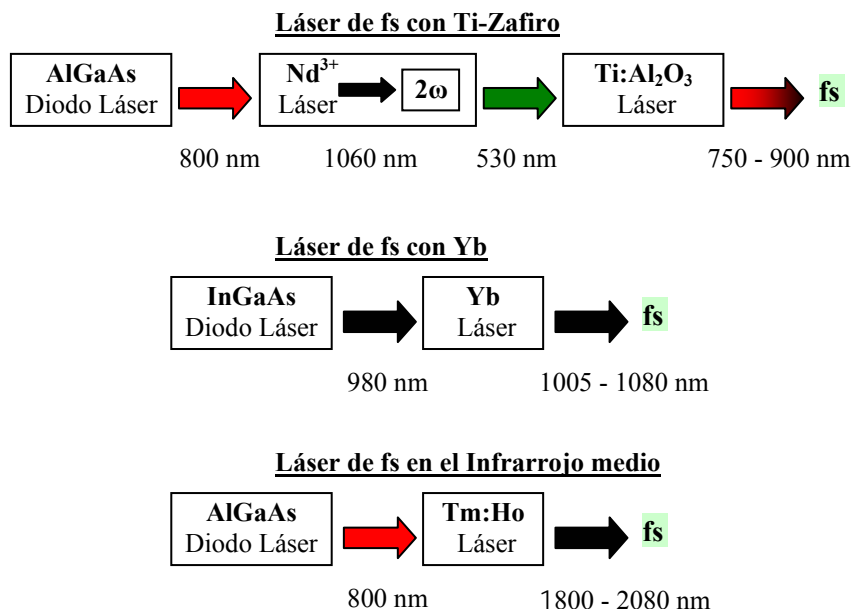
**Tabla 1.1.** Relación entre la anchura espectral ( $\Delta\lambda$ ) y la duración temporal del pulso láser ( $\Delta\tau$ ) en sistemas de haz gaussiano.

**Figura 1.1.** Cronología de la evolución de la duración del pulso láser.

El  $\text{Ti}^{3+}$  posee una configuración electrónica  $3d^1$  con una banda de absorción centrada en 500 nm, cubriendo la emisión el rango espectral 700-1050 nm. Para su bombeo óptico se utilizaron inicialmente láseres de  $\text{Ar}^+$  con líneas de emisión intensas



en 488 nm y 514 nm. Posteriormente con el advenimiento de los láseres de diodo el  $\text{Ti}^{3+}$  se bombeó utilizando láseres de  $\text{Nd}^{3+}$  (emisión en  $\lambda = 1064$  nm) doblados en frecuencia (emisión  $\lambda = 532$  nm), que a su vez son bombeados por láseres de AlGaAs en 800 nm. (Figura 1.2). Esta estrategia requiere dos pasos intermedios de conversión de la frecuencia de la luz, que suponen pérdidas ópticas y, más importante, una parte significativa de la intensidad de bombeo es disipada como calor en el cristal dopado con  $\text{Nd}^{3+}$ . Estas pérdidas son determinantes cuando se consideran láseres de alta potencia ( $>100$  W) de los que hablaremos más adelante.



**Figura 1.2.** Algunas configuraciones láser para generar pulsos de fs.

Estas limitaciones han llevado al diseño de nuevos láseres de estado sólido con iones que puedan ser bombeados directamente por láseres de diodo, a fin de permitir el aumento de la potencia láser, y que eventualmente sean capaces de soportar pulsos láser ultracortos. Así emergen esencialmente dos configuraciones, los láseres de  $\text{Yb}^{3+}$  con emisión entre 1000-1080 nm y los láseres de  $\text{Tm}^{3+}$  y su combinación con  $\text{Ho}^{3+}$  con emisión en la región 1800-2080 nm. (Figura 1.2)

El  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$  son iones que pertenecen al grupo de los lantánidos y cuyas transiciones ocurren entre orbitales 4f. En la mayoría de lantánidos y en particular en  $\text{Ho}^{3+}$  las bandas ópticas asociadas a las transiciones 4f-4f son estrechas (típicamente  $< 10$  nm) debido a que estos electrones están apantallados de la interacción del Campo del Cristal del entorno por otros electrones situados en orbitales más externos al 4f (5d,6s). Como consecuencia los niveles electrónicos correspondientes están muy bien definidos en energía. Esta característica se relaja a medida que el orbital 4f se llena de electrones y siente con más fuerza el efecto del Campo del Cristal. En particular, el  $\text{Tm}^{3+}$  ( $4f^{12}$ ) e  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) presentan bandas ópticas con cierto ensanchamiento inhomogéneo, típicamente 10-15 nm, incluso a baja temperatura.

La motivación del presente trabajo radica en aumentar el ensanchamiento de dichas bandas mediante el uso de cristales con desorden estructural y el estudio de la influencia del medio cristalino en las propiedades espectroscópicas y láser.

En una Tesis Doctoral<sup>21</sup> realizada anteriormente en el mismo grupo de trabajo del ICM, este estudio se realizó sobre  $\text{Yb}^{3+}$  y el presente trabajo versará fundamentalmente sobre  $\text{Tm}^{3+}$ .

Los monocristales elegidos son óxidos de Wolframio (Molibdeno) con Sodio e iones trivalentes (T). Estos últimos pueden ser sustituidos por lantánidos trivalentes ópticamente activos, en particular por  $\text{Tm}^{3+}$ . La estequiometría de estos monocristales, denominados **dobles wolfratos (molibdatos) desordenados** es  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ ,  $\text{X} = \text{W}$ ,  $\text{Mo}$ , y una de sus particularidades fundamentales es la existencia de posiciones de red comunes para el Sodio y los iones trivalentes.<sup>22</sup> En consecuencia, el Campo Cristalino sobre un ión de  $\text{Tm}^{3+}$  en la red varía dependiendo de la naturaleza y distancia de sus vecinos, por lo que los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  están en cierta medida indefinidos, aumentando así la anchura de las bandas ópticas asociadas a transiciones entre dichos niveles de energía.

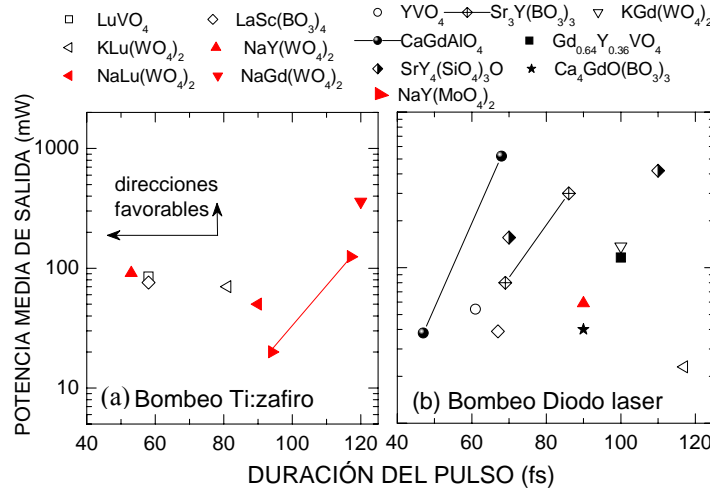
Desde la primera demostración de Maiman del laser de Rubí, el desarrollo de los láseres de estado sólido ha seguido caminos diversos. Dos de estas evoluciones que continúan aún en la actualidad son el acortamiento de la duración de los pulsos (que ya hemos mencionado más arriba) y el aumento de la potencia de los láseres. Ambos aspectos convergen en los denominados láseres de disco de femtosegundos, sobre los que volveremos más adelante.

El desarrollo de láseres de femtosegundos se basó inicialmente en láseres de colorantes disueltos en líquidos (esencialmente en alcoholes). Los colorantes poseen bandas de emisión típicamente de 50-100 nm de ancho. Con estos sistemas ya se alcanzaron pulsos inferiores a 10 fs antes de 1990.<sup>23</sup> Los láseres de femtosegundos requieren de un sistema que mantenga en fase los diversos modos longitudinales que oscilan en la cavidad, lo que se conoce como *anclaje de modos* o en su terminología inglesa *mode-locking*. En esta etapa la modulación se realizaba bien mediante moduladores electro-acusto ópticos o mediante el uso de absorbentes saturables intracavidad. La aparición del láser de Ti-zafiro junto con el descubrimiento de nuevas técnicas de modulación, tal como el Kerr Lens Mode-Locking (KLML),<sup>24, 25</sup> el desarrollo de espejos semiconductores saturables como elementos para inducir *mode-locking*<sup>26</sup> o espejos con compensación de fase (*chirped mirrors*) para ajustar la dispersión de frecuencias durante la propagación del pulso,<sup>27, 28</sup> condujeron a un desarrollo rápido de los láseres de femtosegundos basados en Ti-zafiro. Esto llevó a alcanzar 5.5 fs con 200 mW de potencia promedio a una frecuencia de repetición de 90 MHz.<sup>29</sup> Como ya se ha comentado anteriormente las limitaciones de estos láseres basados en  $\text{Ti}^{3+}$  provienen de la necesidad de bombeo en verde y de disipar el calor producido dentro del cristal laser.

Para solucionar estos inconvenientes, se desarrollaron posteriormente láseres de femtosegundos basados en  $\text{Yb}^{3+}$  y bombeados por diodos, obviamente con emisión centrada en  $1.05 \mu\text{m}$ .<sup>30</sup> Esta investigación se prolonga hasta el presente donde ya se han probado las propiedades de gran número de cristales. (ver por ejemplo Ref. 30, 31, 32). Entre todos ellos, los cristales dopados con  $\text{Yb}^{3+}$  que han proporcionado pulsos más cortos son cristales que poseen desorden estructural, como  $\text{CaGdAlO}_4$ . La Figura 1.3 muestra la situación actual relativa a pulsos con duración inferior a 120 fs. El  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  es uno de los cristales con los que se han conseguido pulsos de menor duración, en particular 53 fs tras una etapa de compresión extra cavidad con dos prismas.<sup>33</sup> Estos buenos resultados han motivado el desarrollo de este trabajo como una fase previa para extrapolar los experimentos de *mode-locking* a monocristales de dobles wolfratos tetragonales dopados con Tulio que presentan desorden estructural y que, en consecuencia, se espera que contribuyan al ensanchamiento inhomogéneo de las bandas ópticas del  $\text{Tm}^{3+}$ . De esta manera, se pretende avanzar en el desarrollo de láseres de femtosegundos en la región de  $2 \mu\text{m}$ . El estudio de este tipo de láseres ha comenzado sólo muy recientemente.

Esto es debido a que la tecnología de los SESAM (del inglés *Semiconductor Saturable Absorber Mirror*) no estaba adaptada a este rango espectral. Desde el año 2009 han aparecido algunos resultados positivos en monocristales de  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  dopados con Tm y Ho,<sup>34,35</sup> y de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  dopados con Tm.<sup>36</sup>

En el primero de estos casos se ha utilizado un SESAM de puntos cuánticos de InGaAsSb y se han obtenido pulsos de 3.3 ps a  $\lambda = 2057$  nm con una frecuencia de repetición de 132 MHz y una potencia media de salida de 315 mW. Con posterioridad, en un trabajo aun más reciente,<sup>35</sup> y utilizando el mismo SESAM tras su implantación con Nitrógeno, la duración de los pulsos se ha reducido a 570 fs. En el segundo caso se ha utilizado un absorbente saturable de nanotubos de carbono dispuesto en transmisión dentro de la cavidad y se obtuvieron pulsos de 10 ps a  $\lambda = 1950$  nm con frecuencia de repetición de 126 MHz y potencia promedio de 240 mW. En ambos casos los cristales utilizados son ordenados. Cabría esperar que siguiendo la experiencia del  $\text{Yb}^{3+}$ , la reproducción de estos experimentos en cristales desordenados dopados con  $\text{Tm}^{3+}$  pudiera reducir aun más la duración de los pulsos para emisiones próximas a 2  $\mu\text{m}$ .

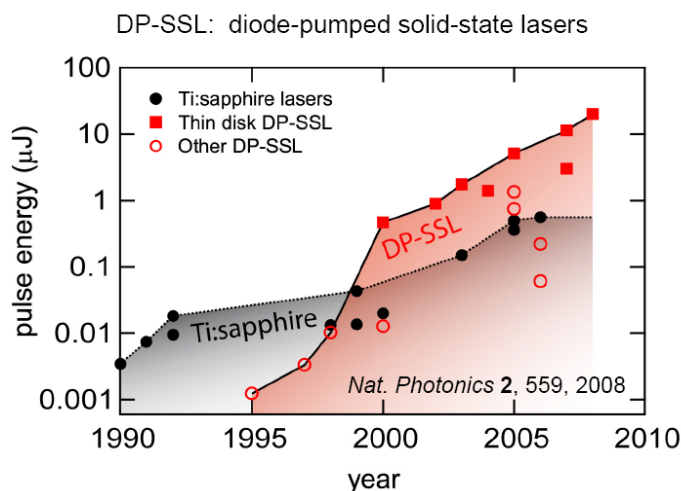


**Figura 1.3.** Estado del desarrollo de los láseres de femtosegundos en monocristales. Los puntos llenos y huecos indican cristales desordenados y ordenados respectivamente.

El aumento de la potencia de los láseres de estado sólido está limitado esencialmente por la energía de bombeo que es absorbida por el ión ópticamente activo pero que no es extraída en forma de fotones. Esta energía acaba siendo transferida al cristal como calor y como consecuencia aumenta la temperatura del medio láser. Los factores esenciales para minimizar este proceso son utilizar cristales con valores elevados del calor específico y de la conductividad térmica. De hecho, los materiales empleados con más éxito para la fabricación de láseres de estado sólido son YAG y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con conductividades térmicas de  $\kappa = 14$  y  $33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  respectivamente. A pesar de ello los cristales necesitan refrigeración. Tradicionalmente los medios láser cristalinos son cilindros con diámetro entre 5 y 10 mm y longitud entre 5 y 50 mm que se refrigeran a través de su superficie lateral, mientras que la dirección de propagación del haz láser es paralela al eje de revolución del cilindro.

En 1994 se desarrolló el concepto de láser de disco<sup>37</sup> como un nuevo diseño para mejorar la refrigeración de los cristales. La Figura 1.4 presenta un esquema de este diseño. El elemento activo láser consiste en un cristal dopado con el ión de interés con un espesor típicamente en el rango entre 200-400  $\mu\text{m}$ . La cara posterior de este disco se





**Figura 1.5.** Evolución de la energía por pulso en láseres de fs, basados en Ti-Zafiro (●), láseres de disco con Yb (■) y otros láseres de estado sólido bombeados con diodo, DP-SSL (○).

Una opción menos común y que en la actualidad está recibiendo una atención significativa es el crecimiento epitaxial de capas gruesas dopadas sobre sustratos isoestructurales transparentes. En la preparación de estas capas ya se ha avanzado significativamente con los dobles wolframatos monoclinicos.<sup>41, 42</sup> Uno de los inconvenientes potenciales de la aplicación de esta idea sobre materiales monoclinicos es que dado que la incorporación del dopante modifica los parámetros de red del cristal, no es posible obtener una intercara capa/sustrato atómicamente perfecta, si bien esto no ha impedido la ejecución satisfactoria del laseado en estas epitaxias. Hasta la fecha, no se conoce ninguna experiencia de crecimiento de estas capas empleando los dobles wolframatos tetragonales. Es una técnica, en principio adecuada para estos materiales, ya que su mayor deficiencia es su baja conductividad térmica,  $\kappa = 1.5\text{-}2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

El aumento de la potencia media de los láseres de femtosegundos pasa por limitaciones similares a las descritas previamente; en consecuencia, parece adecuado que a los conceptos anteriores de utilización de cristales con desorden estructural para potenciar la anchura de las bandas ópticas se sume el concepto de diseño del láser en forma de disco, o bien en forma de epitaxia. Recientemente las posibilidades de este tipo de láseres han sido revisadas desde el punto de vista de los materiales.<sup>43</sup> Los dobles wolframatos, y en particular el  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  dopado con Yb han sido preparados en forma de disco fino y su respuesta láser ha sido analizada en la Ref. 44. En ese trabajo se han obtenido 17 W de luz a 1050 nm en régimen continuo. A conocimiento del autor de esta tesis, las epitaxias de estos materiales no han sido utilizadas a la fecha de redacción de la memoria.

Podemos pues establecer que la motivación de este trabajo es sentar las bases tanto del conocimiento espectroscópico como de la preparación de materiales que permitan el desarrollo de láseres de femtosegundos de potencia próximos a 2  $\mu\text{m}$ . Para ello se utilizan los dopajes de Tm y Tm-Ho en monocristales de dobles wolframatos tetragonales con desorden estructural a fin de obtener un rango muy amplio de sintonía láser,  $>200 \text{ nm}$ , y permitir la oscilación en fase de un gran número de modos longitudinales.

Adicionalmente, se pretende extrapolar el crecimiento epitaxial a los dobles wolframatos tetragonales, con la idea de una futura implementación de un láser de disco.

En esta tarea, se ha partido de compuestos dopados con  $\text{Yb}^{3+}$ , paso previo para en un futuro y con la experiencia adquirida en el dopado con  $\text{Tm}^{3+}$  en materiales en volumen, probar el crecimiento de láminas delgadas con Tulio.

Una de las tareas fundamentales es determinar entre las diversas composiciones isoestructurales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ , la más eficiente como matriz láser, optimizando las distintas variables que influyen en la operación láser tanto en los cristales en volumen como en las epitaxias. Este punto será uno de los pilares que se abordará en la tesis.

Los Capítulos II, III y IV de esta memoria presentan los antecedentes y fundamentos tanto de los materiales utilizados como de las técnicas ópticas y espectroscópicas empleadas en este trabajo.

En el Capítulo V se exponen los resultados del crecimiento cristalino por el método Czochralski de monocristales de dobles wolfratos de Sodio dopados con Tulio. En particular de los siguientes compuestos:  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . Adicionalmente, se aportan detalles de la cristalización mediante métodos de solución a alta temperatura del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ . Este mismo capítulo incluye los resultados del crecimiento mediante Epitaxia en Fase Líquida de capas con espesores próximos a  $100 \mu\text{m}$  de algunos de estos mismos compuestos dopados con  $\text{Yb}^{3+}$  con el objetivo de desarrollar láseres de disco.

El Capítulo VI presenta un estudio detallado de la espectroscopia comparada del  $\text{Tm}^{3+}$  en estos monocristales. Este estudio incluye la determinación de los niveles de energía mediante espectroscopia a 5 K, la caracterización de las propiedades radiativas del  $\text{Tm}^{3+}$  medidas experimentalmente en cristales con muy baja concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  y su cálculo mediante el formalismo de Judd-Ofelt.

Finalmente el Capítulo VII se dedica a la discusión comparada de los resultados del crecimiento y las medidas espectroscópicas, presentando adicionalmente los resultados láser más relevantes obtenidos con los cristales dopados con Tulio antes mencionados. Estos resultados se centran fundamentalmente en el régimen de operación láser en continuo, haciendo énfasis en la caracterización del rango de sintonía de los cristales bajo bombeo con láser de Ti-zafiro. El bombeo con Ti-zafiro no es obviamente el objetivo de funcionamiento de los láseres de estado sólido, pero gracias a la calidad del haz de bombeo, permite una caracterización excelente de las propiedades del material. Por último se presentan los resultados obtenidos en cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  doblemente dopados con Tm y Ho.

## 1.1. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> T. H. Maiman. "Stimulated optical radiation in Ruby". *Nature* 187, 493-494, 1960.
- <sup>2</sup> W. A. Gambling, A. H. Hartog, C. M. Ragdale. "Optical fibre transmission lines". *The Radio and Electronic Engineer* 51(7-8), 313-325, 1981.
- <sup>3</sup> J. Canning. "Fibre lasers and related technologies". *Optics and Lasers Engineering* 44(7), 647-676, 2006.
- <sup>4</sup> W. M. Steen. "Laser material processing—an overview". *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 5(4), S3-S7, 2003.
- <sup>5</sup> V. A. Kobalev, W. E. Eichinger. "Elastic Lidar". Wiley 2004.
- <sup>6</sup> S. S. Lane, D. R. Paranjpe, D. H. Park. "CORNEA: Surgery of the Cornea and Conjunctiva" *Capítulo 158, Ed. Elsevier Mosby, Second Edition, 2005.*
- <sup>7</sup> N. M. Fried. "High-power laser vaporization of the canine prostate using 110 W thulium fiber laser at 1.91  $\mu\text{m}$ ". *Laser in Surgery and Medicine* 36(1), 52-56, 2005.
- <sup>8</sup> S. Svanberg. "Lasers in Medicine" *Capítulo 6, Ed. CRC Press, 2002.*
- <sup>9</sup> D. A. Rogatkin, O. A. Prisnyakova, L. G. Moiseeva, A. S. Cherkasov. "Analysis of the accuracy of clinical laser fluorescence diagnosis". *Measurement Techniques* 41(7), 670-674, 1998. Traducido de: *Izmeritel'naya Tekhnika* 7, 58-61, 1998.
- <sup>10</sup> M. B. Durtschi, J. C. Stothert, B. Ashleman, D. C. Auth, M. J. Lee, D. M. Heimbach, C. J. Carrico. "Laser scalpel for solid organ surgery". *The American Journal of Surgery* 139(5), 665-668, 2004.
- <sup>11</sup> M. Mehmi, S. W. Laningan. "Laser treatment of skin lesions in children". *Paediatrics and Child Health* 17(10), 395-399, 2007.
- <sup>12</sup> L. Shaozeng, Y. Ziben. "Contribution of laser technology in the development of gravimetry" *Measurement* 7(2), 55-59, 1989.
- <sup>13</sup> T. D. Milster. "Horizons for Optical Data Storage". *Optics and Photonics News* 16(3), 28-33, 2005.
- <sup>14</sup> S. R. Manalis, S. C. Minne, A. Atalar, C. F. Quate. "Interdigital cantilevers for atomic force microscopy". *Applied Physics Letters* 69(25), 3944-3946, 1996.
- <sup>15</sup> J. S. Becker. "Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science". *Spectrochimica Acta B* 57(12), 1805-1820, 2002.
- <sup>16</sup> J. Galy, J. Magill. "Status of high intensity laser experiments for nuclear fission investigations". *AIP Conference Proceedings* 798(1), 269-272, 2005.
- <sup>17</sup> T. Y. Fan, R. L. Byer. "Diode laser-pumped solid state lasers". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 24, 895-910, 1988.
- <sup>18</sup> S. Nakamura, S. Pearton, G. Farol. "The Blue laser diode. The complete history" Springer 2000.
- <sup>19</sup> P. F. Moulton. "Ti-doped Sapphire: Tunable Solid State Laser". *Optics News* 8(6), 9, 1982.
- <sup>20</sup> P. F. Moulton. "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Journal of the Optical Society of America B* 3(1), 125-133, 1986.
- <sup>21</sup> A. García-Cortés. "Volframatos y molibdatos desordenados para medios láser de femtosegundos". *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Junio de 2008.*
- <sup>22</sup> E. V. Zharikov, C. Zaldo, F. Díaz. "Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear applications". *MRS Bulletin* 34, 271-276, 2009.
- <sup>23</sup> R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank. "Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation". *Optics Letters* 12(7), 483-485, 1987.
- <sup>24</sup> D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett. "60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser". *Optics Letters* 16(1), 42-44, 1991.
- <sup>25</sup> T. Brabec, Ch. Spielmann, P. F. Curley, F. Krausz. "Kerr lens mode locking". *Optics Letters* 17(18), 1292-1294, 1992.
- <sup>26</sup> U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kartner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Honniger, N. Matuschek, J. Aus der Au. "Semiconductor saturable absorbers mirrors (SESAM's) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers" *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2(3), 435-453, 1996.
- <sup>27</sup> R. Szipöcs, A. A. Köházi-Kis. "Theory and design of chirped dielectric laser mirrors". *Applied Physics B* 65(2), 115-135, 1997.
- <sup>28</sup> N. Matuschek, F. X. Kartner, U. Keller. "Theory of double-chirped mirrors". *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 4(2), 197-208, 1998.
- <sup>29</sup> U. Morgner, F. X. Kartner, S. H. Cho, Y. Chen, H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi. "Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lense mode-locked Ti:sapphire laser". *Optics Letters* 24(6), 411-413, 1999.



- <sup>30</sup> C. Hömminger, R. Paschotta, M. Graf, F. Morier-Genoud, G. Zhang, M. Moser, S. Biswal, J. Nees, A. Braun, G. A. Mourou, I. Johannsen, A. Giesen, W. Seeber, U. Keller. "Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers". *Applied Physics B* 69(1), 3-17, 1999.
- <sup>31</sup> F. Krausz, M. E. Fermann, T. Brabec, P. F. Curley, M. Hofer, M. H. Ober, C. Spielmann, E. Wintner, A. J. Schmidt. "Femtosecond Solid-State Lasers". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28(10), 2097-2122, 1992.
- <sup>32</sup> F. Druon, F. Balembois, P. Georges. "New laser crystals for the generation of ultrashort pulses". *Comptes Rendus Physique* 8(2), 153-164, 2007.
- <sup>33</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner, V. Petrov. "Spectroscopy and lasing of Yb-doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ : Tunable and femtosecond mode-locked laser operation". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(9-10), 758-764, 2007.
- <sup>34</sup> A. A. Lagastsky, F. Fusari, S. Calvez, J. A. Gupta, V. E. Kisel, N. V. Kuleshov, C. T. A. Brown, M. D. Dawson, W. Sibbett. "Passive mode locking of a Tm,Ho:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser around  $2 \mu\text{m}$ ". *Optics Letters* 34(17), 2587-2589, 2009.
- <sup>35</sup> A. A. Lagastsky, F. Fusari, S. Calvez, S. V. Kurilchik, V. E. Kisel, N. V. Kuleshov, M. D. Dawson, C. T. A. Brown, W. Sibbett. "Femtosecond pulse operation of a Tm, Ho – codoped crystalline laser near  $2 \mu\text{m}$ ". *Optics Letters* 35(2), 172-174, 2010.
- <sup>36</sup> W. B. Cho, A. Schmidt, J. H. Yim, S. Y. Choi, S. Lee, F. Rotermund, U. Griebner, G. Steinmeyer, V. Petrov, X. Mateos, M. C. Pujol, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz. "Passive mode-locking of a Tm-doped bulk laser near  $2 \mu\text{m}$  using a carbon nanotube saturable absorber". *Optics Express* 17(13), 11007-11012, 2009.
- <sup>37</sup> A. Giesen, H. Hügel, A. Voss, K. Wittig, U. Brauch, H. Opper. "Scalable concept for diode-pumped high-power solid-state lasers". *Applied Physics B* 58(5), 365-372, 1994.
- <sup>38</sup> J. Haisma, G. A. C. M. Spierings, T. M. Michielsen, C. L. Adema. "Surface preparation and phenomenological aspects of direct bonding". *Philips Journal of Research* 49(1-2), 23-46, 1995.
- <sup>39</sup> R. Feldman, Y. Shimony, Z. Burshtein. "Passive Q-switching in Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG monolithic microchip laser". *Optical Materials* 24(1-2), 393-399, 2003.
- <sup>40</sup> S. Rivier, V. Petrov, A. Gross, S. Vernay, V. Wesemann, D. Rytz, U. Griebner. "Diffusion bonding of monoclinic Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and its continuous-wave and mode-locked laser performance". *Applied Physics Express* 1(11), 112601, 2008.
- <sup>41</sup> Y. E. Romanyuk, I. Utke, D. Ehrentauf, V. Apostolopoulos, M. Pollnau, S. García-Revilla, R. Valiente. "Low-temperature liquid-phase epitaxy and optical waveguiding of rare-earth-ion-doped KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thin layers". *Journal of Crystal Growth* 269(2-4), 377-384, 2004.
- <sup>42</sup> A. Aznar, O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz. "Liquid phase epitaxy crystal growth of monoclinic  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  layers". *Crystal Growth & Design* 6(8), 1781-1787, 2006.
- <sup>43</sup> T. Südmeyer, C. Kränkel, C. R. E. Baer, O. H. Heckl, C. J. Saraceno, M. Golling, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, U. Keller. "High-power ultrafast thin disk laser oscillators and their potential for sub-100-femtosecond pulse generation". *Applied Physics B* 97(2), 281-295, 2009.
- <sup>44</sup> R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann, G. Huber. "Power scaling potential of Yb:NGW in thin disk laser configuration". *Applied Physics B* 91, 25-28, 2008.



# CAPÍTULO II

## DOBLES WOLFRAMATOS Y DOBLES MOLIBDATOS MONOCRISTALINOS

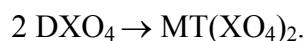


## 2.1. ANTECEDENTES Y SITUACIÓN ACTUAL

Los dobles wolfratos y dobles molibdatos (en forma abreviada DW y DMo, respectivamente) son materiales sobre los que a día de hoy, se sigue investigando debido a sus buenas perspectivas de aplicación como matrices fotónicas.

Las bases del conocimiento sobre los DW y DMo datan de los años sesenta del siglo XX, y comenzaron a establecerse en los laboratorios de la compañía Bell Telephone en USA. El punto de partida se sitúa en los trabajos con la scheelita ( $\text{CaWO}_4$ , wolfrato de Calcio) y otros compuestos con fórmula  $\text{DXO}_4$ , donde D es un catión divalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , ...) y  $\text{X} = \text{W}^{6+}$  o  $\text{Mo}^{6+}$ . Los primeros resultados se referían a medidas de resonancia paramagnética electrónica,<sup>1</sup> encontrándose grandes ensanchamientos en las líneas espectrales de dopantes como el  $\text{Gd}^{3+}$  cuando se introducían en la red cristalina de la scheelita. Esto avanzaba un buen comportamiento de estas matrices como *máseres* (en la terminología de la época), lo que fue demostrado con éxito por Johnson en 1962 para el  $\text{CaWO}_4$  dopado con Nd.<sup>2</sup>

Los DW y DMo surgieron como matrices alternativas a la scheelita para aumentar el contenido de lantánidos trivalentes activos láser. La modificación de esta última en DW o DMo se consigue mediante la sustitución de dos iones divalentes  $\text{D}^{2+}$  por una pareja de iones monovalente y trivalente  $\text{M}^+\text{T}^{3+}$ , con doblado del grupo  $(\text{XO}_4)^{2-}$ , para mantener la neutralidad de carga. Esquemáticamente la transformación puede expresarse como:



En sucesivos artículos publicados por Van Uiter, se presentaron las primeras medidas de luminiscencia en DW dopados con Eu o Tb<sup>3,4</sup> y, en 1964, Peterson obtuvo emisión láser a 77 K en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  mediante bombeo con lámpara de destellos.<sup>5</sup> Ya en este trabajo se describían las propiedades espectroscópicas del  $\text{Nd}^{3+}$  en estas matrices: *“Due to the random filling of the sites, the  $\bar{4}$  symmetry only holds on the average. As a result, the Nd emission lines are much broader than in the case of the isomorphous compound  $\text{CaWO}_4\text{:Nd}$ . The ratio is of the order of 30/1. The linewidths are essentially independent of concentration, but do sharpen slightly with decreased temperature”*.

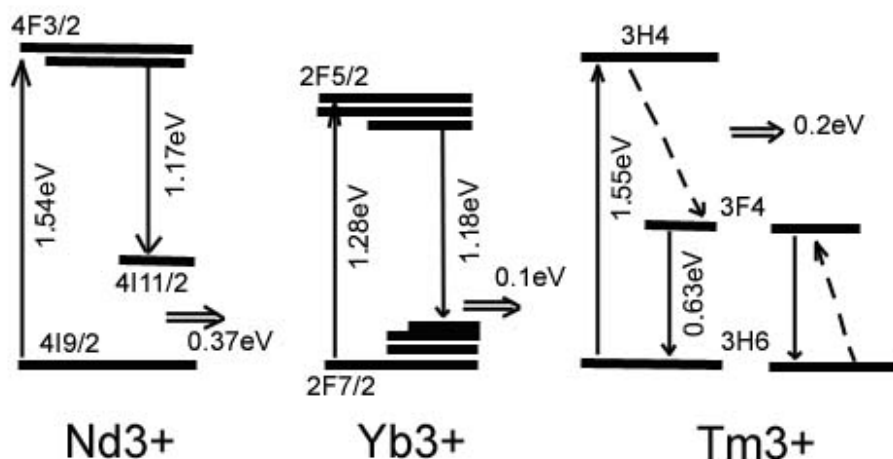
El camino comenzado en los laboratorios Bell fue retomado a finales de los años 60 por los cristalógrafos rusos de la escuela siberiana. Científicos como Klevtsov o Karchenko estudiaron propiedades cristalinas (estructura y transiciones polimórficas) y físicas (naturaleza y temperatura de la fusión) acumulando gran cantidad de información sobre los DW y DMo. Igualmente, el refinamiento en las condiciones de crecimiento cristalino, con el empleo de distintas técnicas (método hidrotermal, solución a alta temperatura y Czochralski) permitió obtener monocristales de alta calidad óptica. Aunque el número de publicaciones de esta época es muy grande (véanse las referencias en la sección 3 de este capítulo) a comienzos de los años noventa del siglo pasado esta información era muy poco conocida en los países occidentales, dado que fue publicada en revistas de difusión limitada casi exclusivamente al ámbito de la URSS. Aunque algunas de estas publicaciones fueron traducidas al inglés, tal es el caso de *Kristallografiya* y *Neorganicheskie Materialy*, su acceso es difícil aún a fecha de hoy. El resultado más relevante de esta época es la descripción del polimorfismo de los DW y DMo, esto es, además de la fase scheelita obtenida casi siempre a temperaturas próximas a la fusión o descomposición del material, otras fases con estructura cristalina

diferente cristalizan a temperaturas más bajas. Entre ellas, la que ha encontrado aplicaciones fotónicas más relevantes es la monoclinica  $C2/c$ , tipo  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ .

El grupo del profesor Alexander Kaminskii en la URSS analizó durante los años 70 y mediante bombeo con lámpara de destello de Xe las propiedades láser de diversos DW y DMO, tanto con estructuras ordenadas tipo  $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$ , como con estructura desordenada tipo scheelita y en ambos casos dopados con iones de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ . Estos estudios fueron realizados tanto a 300 K como a temperaturas criogénicas, 77 K, y con DW y DMO incluso estequiométricos en el ión activo láser.<sup>6,7,8,9,10</sup>

Si bien los monocristales de DW y DMO desordenados producían emisión óptica coherente, su eficiencia y su umbral de daño ópticos eran peores en comparación con las fases monoclinicas ordenadas, tipo  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ , y con los nuevos cristales que se desarrollaron en esa época como, por ejemplo, el granate de Itrio y Aluminio (YAG). En consecuencia, las comunidades científica y empresarial occidentales perdieron el interés por estos monocristales y la actividad se mantuvo sólo esporádicamente en el ámbito académico. Incluso los monocristales ordenados de tipo  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  pasaron básicamente al olvido debido a su menor conductividad térmica con respecto a otras matrices como el YAG. No obstante, en esta época fue posible identificar distintos canales de desexcitación responsables de procesos láser en Nd, Er y Ho.

A principios de la década de los años noventa del pasado siglo, la tecnología de bombeo óptico experimentó un cambio radical con el desarrollo de diodos láser de alta potencia. Esencialmente se desarrollaron láseres de InGaAs (con emisión en  $\lambda \approx 960\text{-}980\text{ nm}$ ) y de AlGaAs (con emisión en  $\lambda \approx 795\text{-}805\text{ nm}$ ). Esta tecnología incentivó el uso de nuevos iones capaces de absorber la radiación de los láseres de diodo, en particular de  $\text{Yb}^{3+}$  como sustituto de  $\text{Nd}^{3+}$  para la emisión en  $1.06\text{ }\mu\text{m}$  y capaz de ser bombeado por láseres de InGaAs, y de  $\text{Tm}^{3+}$  como sustituto de  $\text{Ho}^{3+}$  para la emisión en  $2\text{ }\mu\text{m}$  y bombeado mediante láseres de AlGaAs. (Figura 2.1) La diferencia en energía entre el fotón absorbido y el emitido en los procesos láser de estos iones es muy inferior a la que ocurre en  $\text{Nd}^{3+}$  o  $\text{Ho}^{3+}$  cuando son bombeados mediante lámparas de destello y en consecuencia el calor disipado en los monocristales es drásticamente inferior. Esta circunstancia alivió los requerimientos de conductividad térmica de las matrices cristalinas cuando son dopadas con  $\text{Yb}^{3+}$  o  $\text{Tm}^{3+}$  y ha permitido un interés renovado en los monocristales de DW y DMO como matrices láser. Resultado de este interés fue la consecución de emisión láser en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  mediante bombeo con AlGaAs, por Faure y su equipo en 1996,<sup>11</sup> lo cual supuso el primer laser de estado sólido bombeado con diodo en un doble wolfrato desordenado como medio activo.



**Figura 2.1.** Transiciones láser fundamentales y pérdidas de energía en dopantes  $\text{T}^{3+}$ .

A nivel comercial, la firma Spectra Physics introdujo el primer láser de  $KY(WO_4)_2$  dopado con Yb, un amplificador de femtosegundos, en 2004.

Adicionalmente, el desarrollo de láseres con desplazamiento de la longitud de onda de emisión con respecto a la luz incidente, basados en la dispersión Raman estimulada (láseres SRS), se aplicaron por primera vez en DW y DMO en 1987, aunque la proliferación de trabajos comienza a partir de los estudios de Gulin<sup>12</sup> en 2001. Esta importante aplicación abrió nuevas vías en la investigación con estas matrices.

Todas estas circunstancias han incentivado a partir de la mitad de los años noventa del pasado siglo la obtención y estudio de DW y DMO tanto en volumen como en otros formatos (láminas delgadas y nanocristales). El principal impulso lo han recibido los monocristales de la fase monoclinica tipo  $KT(WO_4)_2$  ( $T = Y, Gd$  o  $Lu$ ) debido a que presentan gran anisotropía de sus propiedades y en determinadas orientaciones cristalinas las eficiencias de absorción y emisión de los lantánidos láser son un orden de magnitud mayor que en YAG. Se ha estudiado en detalle la estructura cristalina (ver por ejemplo ref. 13), los espectros Raman e infrarrojo<sup>14, 15</sup> y la espectroscopia y operación láser de distintos lantánidos en estos cristales.<sup>16, 17, 18</sup>

La investigación equivalente con matrices desordenadas surgió posteriormente. La motivación fundamental está relacionada con la generación de pulsos láser ultracortos ( $<100$  fs). Para esta aplicación y de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg,  $\Delta\nu \times \Delta t \geq \text{constante}$ , pulsos ultracortos requieren medios ópticos con anchos espectrales de ganancia grandes. Entre los años 2000 y 2006 se han demostrado pulsos inferiores a 100 fs en  $NaT(WO_4)_2$  ( $T = Y, Gd$  o  $Lu$ ) dopados con Yb.<sup>19, 20, 21, 22</sup>

Más recientemente en el tiempo, los DW se han preparado con otros formatos, como la lámina delgada o las nanopartículas. En el primer caso, la técnica de epitaxia en fase líquida (LPE), ha sido eficaz para obtener láminas de DW monoclinicos con espesores de hasta unos pocos cientos de micras, y con alto contenido de dopaje con lantánidos activos láser (hasta un 50% molar de sustitución). Entre las composiciones analizadas a día de hoy, se encuentran las láminas de  $KLu(WO_4)_2$  y  $KY(WO_4)_2$  dopadas con Yb<sup>23, 24</sup> y Tm<sup>25</sup> sobre sustratos puros del mismo tipo. Estas láminas están enfocadas para su aplicación como láseres de disco<sup>26, 27</sup> y el reemplazo de los frágiles discos necesarios para tal propósito. También se ha desarrollado cierta actividad básica en la preparación de láminas delgadas por ablación con láser<sup>28, 29</sup> así como en el diseño de guías de onda tanto por implantación iónica como mediante micromecanizado de epitaxias producidas por LPE.<sup>30</sup>

La preparación de nanopartículas de DW y DMO cuya investigación está motivada por el diseño de láseres cerámicos es aun más reciente. Éstas representan una alternativa prometedora frente a los láseres basados en monocristales, gracias a ciertas ventajas, como una síntesis más rápida y un coste mucho menor. Problemas como la falta de transparencia de la cerámica, se han superado aplicando procesos de sinterizado en vacío, mecanismo propuesto por Yanagitani y su equipo, dando como resultado eficiencias láser en bombeo con diodo similares a los monocristales, en  $Nd^{3+}:YAG$ <sup>31</sup> o  $Yb^{3+}:Lu_2O_3$ .<sup>32</sup> Actualmente, se aplican extensamente dos métodos para obtener nanopartículas de DW y DMO: la síntesis hidrotermal<sup>33, 34</sup> y una variante de las técnicas de sol-gel, conocida como método de Pechini.<sup>35</sup>

Como se ve, desde la década de 1960 a día de hoy, el interés por los DW y DMO ha experimentado altibajos, si bien en la actualidad existen fuertes motivaciones para su desarrollo y estudio; entre otras mencionaremos:

1.-Los DW y DMO son un grupo de compuestos de interés en fotónica muy extenso, que cristalizan en estructuras muy variadas y presentan propiedades físico-químicas muy diferentes. De todas las estructuras conocidas sólo dos, la monoclinica  $C2/c$  y la tetragonal  $I\bar{4}$ , han sido estudiadas con cierta amplitud. Por tanto aún existe gran conocimiento básico por desarrollar.

2.-Mediante la selección de la fase adecuada se pueden optimizar las propiedades fotónicas a la aplicación deseada, bien en términos de grandes secciones eficaces, o bien en términos de gran ancho de banda espectral.

3.-La existencia de compuestos isoestructurales con diferentes propiedades físicas permite la ingeniería de estos materiales con vistas al diseño de guías de onda y, en su caso, de láseres confinados en dichas guías de onda.

4.-La anchura espectral que presenta la absorción de algunos DW y DMO desordenados permite absorber completamente el ancho de banda de emisión de los diodos láser comerciales (5-15 nm), simplificando la adaptación de estas fuentes de bombeo.

5.-En conexión con el punto anterior, es conocido que la existencia de bandas espectroscópicas anchas es necesaria para la **generación de pulsos ultracortos**, y para la extensión del **rango de sintonía láser**. Los DW y DMO cumplen los requisitos para emplearse en ambas ramas de la investigación láser.

6.-Los DW y DMO presentan razonablemente buenas propiedades físicas frente a otros cristales o vidrios con desorden estructural:

- i) Mayor dureza y conductividad térmica que los vidrios empleados para dopar con lantánidos.
- ii) Alto índice de refracción, cercano a 2 en torno a  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , ideal en aplicaciones de ganancia óptica y alta potencia en dispositivos ópticos integrados.
- iii) La susceptibilidad eléctrica de tercer orden  $\chi^3$ , es elevada, por lo que estos materiales pueden emplearse tanto en aplicaciones sobre la extensión del rango de laseado, producidas por **dispersión Raman estimulado**, como en sistemas de femtosegundos mediante el denominado **Kerr lens mode locking**.

7.-En cuanto a su producción con vistas a su empleo en la industria, se tienen las siguientes ventajas:

- i) En un número elevado de matrices, es posible emplear técnicas de crecimiento de monocristales con alto rendimiento, tales como el método de Czochralski.
- ii) Además de formatos en volumen, admiten crecimientos epitaxiales (para emplear en la tecnología de láseres de disco o guías de onda), o en forma de nanopartículas.
- iii) Su dureza, con valores en la región media de la escala Mohs, facilita las labores de procesado de los monocristales de DW y DMO en cuestiones de corte, desbastado y pulido.

Este capítulo describe el conocimiento existente sobre la estructura cristalina y las propiedades físicas de los monocristales de DW y DMO. En primer lugar se analizarán las fases cristalinas que aparecen en esta familia de compuestos debido a la existencia de polimorfismo y que, en consecuencia, condicionan los métodos de crecimiento cristalino a utilizar. Posteriormente se revisará la estructura cristalina de la fase tetragonal desordenada que es el centro de interés de este trabajo y, brevemente las propiedades físicas de esta fase en comparación con otros cristales láser conocidos.

## 2.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE DOBLES WOLFRAMOS Y DOBLES MOLIBDATOS

Las formas de preparar DW y DMO son numerosas y están asociadas tanto al tipo de compuesto que se desea obtener como al formato (en volumen, lámina delgada, nanopartículas). La Tabla 2.1 contiene una relación de algunos de los métodos más comunes en relación al tipo de formato a conseguir.

De las distintas formas de obtener materiales, la que presenta más variantes es el crecimiento en volumen, para el que se distinguen dos situaciones distintas según que el material funda o no congruentemente. El primer caso es más rentable industrialmente, debido al empleo de métodos como el de Czochralski que presentan tasas de crecimiento elevadas, y una buena calidad del material cristalizado. En el segundo caso, es común emplear métodos de crecimiento a partir de una disolución, por lo que es necesario encontrar solventes compatibles con la temperatura de estabilidad termodinámica de la fase a crecer. A menudo se utilizan fundentes líquidos a alta temperatura y presión atmosférica. Este método es menos eficiente que el anterior en términos de velocidad de crecimiento y capacidad de extracción de masa a partir de un cierto volumen de crisol, pero permite compensar las pérdidas por volatilidad características de un fundido congruente al alta temperatura. Alternativamente puede emplearse el método hidrotermal o su variante solvothermal, que son atractivos por la posibilidad de cristalizar fases de baja temperatura, aunque el tamaño de las muestras está limitado por la dimensión de los depósitos de cristalización compatibles con presiones externas aplicadas o bien con presiones generadas de manera endógena. Por esta causa, y siempre que es posible, se utiliza preferentemente el crecimiento en solución como sustitución del hidrotermal, dado que con una correcta elección del solvente, se pueden cristalizar también fases de baja temperatura.

El crecimiento de láminas delgadas de DW y DMO tiene gran utilidad con vistas al diseño de láseres de disco. Para la preparación de dichas láminas en la actualidad sólo se emplea de forma generalizada el método de epitaxia en fase líquida aplicado a matrices ordenadas. Otras alternativas bien conocidas para obtener láminas delgadas, tales como el depósito químico desde la fase de vapor (CVD), la epitaxia con haces moleculares (MBE) o la deposición por ablación láser (PLD), se han aplicado muy esporádicamente en la preparación de estos materiales, a excepción del PLD (ver Ref. 28 y 29).

En relación a la preparación de nanopartículas, en los últimos años ha experimentado un avance parejo al incremento de trabajos en la rama de los nanomateriales. Actualmente el método de precursor polimérico o de Pechini es el más extendido, aunque la síntesis hidrotermal, empieza a ser considerada como alternativa viable. Muy novedoso para este formato, es la aplicación de la ablación con láser. Su uso natural sería el crecimiento de láminas delgadas, pero las dificultades encontradas para formar conglomerados continuos sobre un sustrato, permitió descubrir su idoneidad como método de crecimiento de nanopartículas.

<b>Formato</b>	<b>Método</b>	<b>Características</b>	<b>Ref.</b>
Monocristales	Monocristales a partir de fundido (Métodos para crecer materiales con fundido congruente)	Czochralski (Cz)	36, 37, 38
		Bridgman (B)	39, 40
		Zona flotante (ZF)	41
	Monocristales a partir de soluciones a alta temperatura (Aplicado, principalmente en compuestos de fundido no congruente)	El crecimiento se desarrolla a partir de las caras naturales, con resultado de un cristal facetado, aunque de menor tamaño que en el método Cz.	36, 42
Lámina delgada	Monocristales por método hidrotermal	Crecimiento de monocristales de pequeño tamaño (1-0,5 mm) a partir de compuestos contenidos en crisoles herméticos con regulación de las condiciones de presión/temperatura en el interior.	36, 43
	Epitaxia en fase líquida (LPE)	Crecimiento en formato laminar con espesores $\sim 100 \mu\text{m}$ , mediante control del grado de saturación (LPE), disposición blanco-láser (PLD) y tiempo de depósito (LPE, PLD)	23, 24
	Depósito con láser (PLD)		28, 29
Nanopartículas	Método de Pechini	Posibilidad de obtener nanopartículas de diámetro del orden de 10-100 nm, en tiempos cortos de trabajo (apenas unas pocas horas)	35
	Método Hidrotermal		44
	Ablación láser		45

**Tabla 2.1.** Relación de los métodos más comunes utilizados para la preparación de dobles wolfratos y dobles molibdatos.



### 2.3. POLIMORFISMO Y CRECIMIENTO CRISTALINO

Algunos compuestos cristalizan en una única estructura, como por ejemplo la sal común, NaCl, con estructura cúbica. Otros en cambio cristalizan en distintas estructuras; así el carbono cristaliza en las variantes de diamante, grafito, grafeno y fulerenos. Estos últimos presentan **polimorfismo** en su estado cristalino.

Los DW y DMO se caracterizan por un notable polimorfismo, con múltiples variantes en la estructura cristalina de un mismo compuesto. La investigación inicial sobre las transformaciones polimórficas fue desarrollada por autores rusos. En 1973, Maier realizó una revisión tanto de los diferentes métodos de crecimiento empleados entonces en DW y DMO, como de los fenómenos de polimorfismo observados. En 1977, Klevtsov amplía y completa esta primera recopilación en un artículo específico sobre el polimorfismo en DW y DMO.<sup>46</sup> En él se discuten las distintas familias de DW y DMO existentes y sus transformaciones polimórficas. En este trabajo se reportan hasta 22 estructuras cristalinas distintas para el conjunto de los DW y DMO, repartidas en los 5 grupos que se muestran en la Tabla 2.2.

Grupo	Tipo estructural	Grupo Espacial	Estructura
I	CaWO <sub>4</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	Tetragonal
	CaWO <sub>4</sub> - d		Tetragonal
	$\alpha$ - KSm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Monoclínica
	$\alpha$ - KEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	Triclínica
	$\alpha$ - RbBi(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Monoclínica
	$\alpha$ - KNd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>I2/m</i>	Monoclínica
	$\alpha$ - KY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>C2/c (I2/c)</i>	Monoclínica
	$\beta$ - RbDy(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Monoclínica
	$\alpha$ - LiPr(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	Triclínica
II	$\gamma$ - RbPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pmm</i>	Ortorrómbica
	KY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pcm</i>	Ortorrómbica
	CsPr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pccm</i>	Ortorrómbica
III	KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P<math>\bar{3}</math>m1</i>	Trigonal
	NaFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>C2/c</i>	Monoclínica
	KIn(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pcmn</i>	Ortorrómbica
	NaIn(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	Triclínica
IV	(Fe, Mn) (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2/c</i>	Monoclínica
	NaIn(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2/c</i>	Monoclínica
	$\beta$ - LiYb(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2/n</i>	Monoclínica
	LiFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>C2/c</i>	Monoclínica
V	LiAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	Triclínica
	$\alpha$ - LiLa(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Pbca</i>	Ortorrómbica

**Tabla 2.2.** Grupos y tipos estructurales de cristalización en los dobles wolfratos y dobles molibdatos.

Cada grupo recibe el nombre del primer elemento que aparece en la Tabla 2.2, que cronológicamente fue el primero en descubrirse y analizarse de forma completa. Éste es el elemento con mayor simetría, y las demás estructuras del mismo grupo pueden entenderse como modificaciones de la estructura inicial.

Como ejemplo, el primer grupo es el de la scheelita o wolfrato de Calcio. Todos los demás miembros pueden tener una celda unidad diferente, pero ésta puede derivarse de la propia de la scheelita. Las etiquetas  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  representan **fases estables** de una misma matriz a rangos de temperatura creciente. Así, la fase estable a más baja temperatura (tomando como referencia la temperatura ambiente) se denota como  $\alpha$ , y las relativas a rangos de temperatura mayores van acompañadas con las siglas  $\beta, \gamma, \dots$ , en orden creciente de temperatura. La Figura 2.2 ilustra las estructuras cristalinas y las transformaciones polimórficas existentes para los dobles wolfratos (parte A) y dobles molibdatos (parte B), según el trabajo de Klevtsov.

En relación a esta figura conviene realizar algunos comentarios sobre las distintas familias de DW y DMO, tomando como referencia los compuestos de fórmula  $\text{MT}(\text{XO}_4)_2$ , con M un catión alcalino, T un catión trivalente del grupo de los lantánidos o Y y X = W o Mo:

**1.-LiT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** Debido a la alta volatilidad del Litio, inicialmente se emplearon el método hidrotermal, el crecimiento a partir de soluciones a alta temperatura y la síntesis en polvo para preparar los materiales. Los primeros trabajos fueron realizados por Van Uitert en matrices de  $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ , reportando la estructura scheelita.<sup>47</sup> Poco tiempo después, Klevtsov y sus colaboradores obtuvieron prácticamente todos los compuestos de la forma  $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$  mediante diversos métodos de preparación. La fase de alta temperatura (scheelita) para  $\text{Ln} = \text{La-Tb}$ , monoclinica para  $\text{Ln} = \text{Y-Er}$ , o ambas en distinta proporción para  $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ , fueron obtenidas mediante solución a alta temperatura.<sup>48</sup> Los compuestos monoclinicos se transforman a la estructura scheelita por calentamiento. Mediante el método hidrotermal, se obtuvo la fase triclinica,  $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ , en el grupo con  $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ , la cual se transforma en la fase scheelita al calentar.<sup>49,50</sup>

Los dobles molibdatos, obtenidos a partir de solución a alta temperatura cristalizan en la estructura scheelita para  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ,<sup>51</sup> sin transición polimórfica alguna, excepto para  $\text{Ln} = \text{La}$ , donde por el método hidrotermal se ha obtenido una fase ortorrómbica de baja temperatura.<sup>52</sup> En fechas más recientes, se han identificado compuestos de esta familia que funden congruentemente, como el  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$  o el  $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ , lo que ha permitido el uso del método de Czochralski para obtener grandes cristales de estos compuestos.<sup>53,54,55</sup>

**2.-NaT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** En base a las investigaciones de Rode<sup>56</sup> es conocido el carácter congruente del fundido de los dobles wolfratos de Sodio con  $\text{T} = \text{La-Er}$ , mientras que aquellos con  $\text{T} = \text{Tm, Yb y Lu}$ , presentan fusión no congruente. Esto permite aplicar técnicas de crecimiento de gran rendimiento, como el método de Czochralski<sup>36-38,53</sup> o Bridgman<sup>40,57</sup> para obtener cristales de gran tamaño de estos compuestos. Lo mismo ocurre con los DMO de Sodio, aunque en estos cristales se han detectado procesos de reducción del molibdeno en algunos compuestos, como el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ .<sup>58,59</sup> Este proceso de reducción introduce una coloración notable en los cristales que puede eliminarse parcialmente mediante tratamientos térmicos en aire posteriores al crecimiento. Sin embargo, esta coloración nunca se produce en los crecimientos que parten de soluciones de alta temperatura. Éste último, junto a la síntesis en polvo fue el método clásico aplicado durante los años 1960 -1970.<sup>60,61</sup>

Los compuestos  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$   $\text{T} = \text{La-Lu}$  y  $\text{X} = \text{W y Mo}$ , no presentan transformaciones polimórficas. Este grupo de materiales es sobre el que se centra el trabajo de esta tesis; por tanto en las secciones siguientes se realizará una exposición más amplia de sus características.

**3.-KT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.** Este grupo de cristales es el más conocido por sus aplicaciones fotónicas. Diversas fases cristalizan sólo a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión o descomposición y, por ello, para conseguir monocristales de estas fases deben aplicarse métodos de crecimiento a partir de soluciones de alta temperatura.<sup>36,42</sup> Existe una gran variedad de fases y transiciones polimórficas, tal y como puede verse en los diagramas de la Figura 2.2, desde la clásica estructura tetragonal de la scheelita, estable para el KLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a la trigonal (isoestructural con el KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), pasando por la monoclinica  $\alpha$ -KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, que es la que hasta la fecha ha encontrado mayor aplicación en láseres. Esta amplia diversidad, ya fue descrita en la década de 1970 en los trabajos de Klevtsov sobre los DW<sup>62</sup> y DMo.<sup>63,64</sup>

Además de los resultados sobre crecimiento cristalino y polimorfismo, se avanzó mucho en estudios sobre la distribución de las especies químicas en la red cristalina. De los mismos años que los artículos de Klevtsov, destacan el de Borisov sobre el KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>65</sup> y el de Klevtsova acerca del KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.<sup>66</sup> De época más reciente, los resultados más precisos en temas como las propiedades físicas y cristalográficas de estos compuestos, se han obtenido en la Universidad Rovira i Virgili, en matrices de KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.<sup>67</sup>

En relación a la aplicación láser de esta familia de DW y DMo, se dan dos circunstancias ventajosas. Por un lado, se ha probado que es posible crecer monocristales con sustitución completa del catión T<sup>3+</sup> por el ion activo,<sup>68</sup> lo cual facilita la implementación de láseres de disco a partir de estos compuestos; de otra parte, y como caso particular, es conocida la facilidad de exfoliación del KY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, en su fase ortorrómbica, lo que permitiría obtener láminas gruesas de buena calidad óptica sin necesidad de someter la muestra a procesos de corte y pulido. Estas láminas han sido sugeridas para la fabricación de “microláseres”.<sup>69,70</sup>

**4.-Otros DW y DMo.** Compuestos con Rubidio como catión monovalente presentan una rica estructura de transformaciones polimórficas, siendo comúnmente la fase monoclinica la más estable a baja temperatura.<sup>71,72</sup> La obtención de las fases aisladas de más alta temperatura es compleja, incluso mediante templado en agua, siendo normal la coexistencia de varias fases.

Los DMo de Cesio han sido ampliamente caracterizados por Vinokurov.<sup>73</sup> Salvo en el La, y en los lantánidos de mayor número atómico, Tm-Lu o el Y, la estructura cristalina es ortorrómbica, sin transformaciones polimórficas. En las excepciones reseñadas, hay variantes tetragonales (La) o trigonales a alta temperatura. Los trabajos con dobles wolfratos de Cesio son escasos, y sólo se han caracterizado completamente compuestos aislados como el CsLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, reportado por Torardi.<sup>74</sup>

Los DW y DMo con Plata surgieron como una alternativa interesante debido a las propiedades conductoras de la Plata metálica y su posible influencia en la conductividad térmica del cristal, con vistas a una eliminación más eficiente del calor residual durante la operación láser. No obstante, hoy día no se ha alcanzado un grado de desarrollo significativo. Se han reportado algunos wolfratos de Plata con Ln = Eu, Gd, Tb de estructura monoclinica<sup>75</sup> y los molibdatos equivalentes que cristalizan en una celda unidad tetragonal.<sup>76</sup> En el año 2005, se logró sintetizar el compuesto de AgNd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en las dos fases: monoclinica (*C2/m*) en polvo, y tetragonal (*I4̄*) en polvo y monocristal.<sup>77</sup> Ello permitió estudiar el efecto del desorden estructural de la matriz tetragonal en el ensanchamiento de las bandas espectrales del Nd.

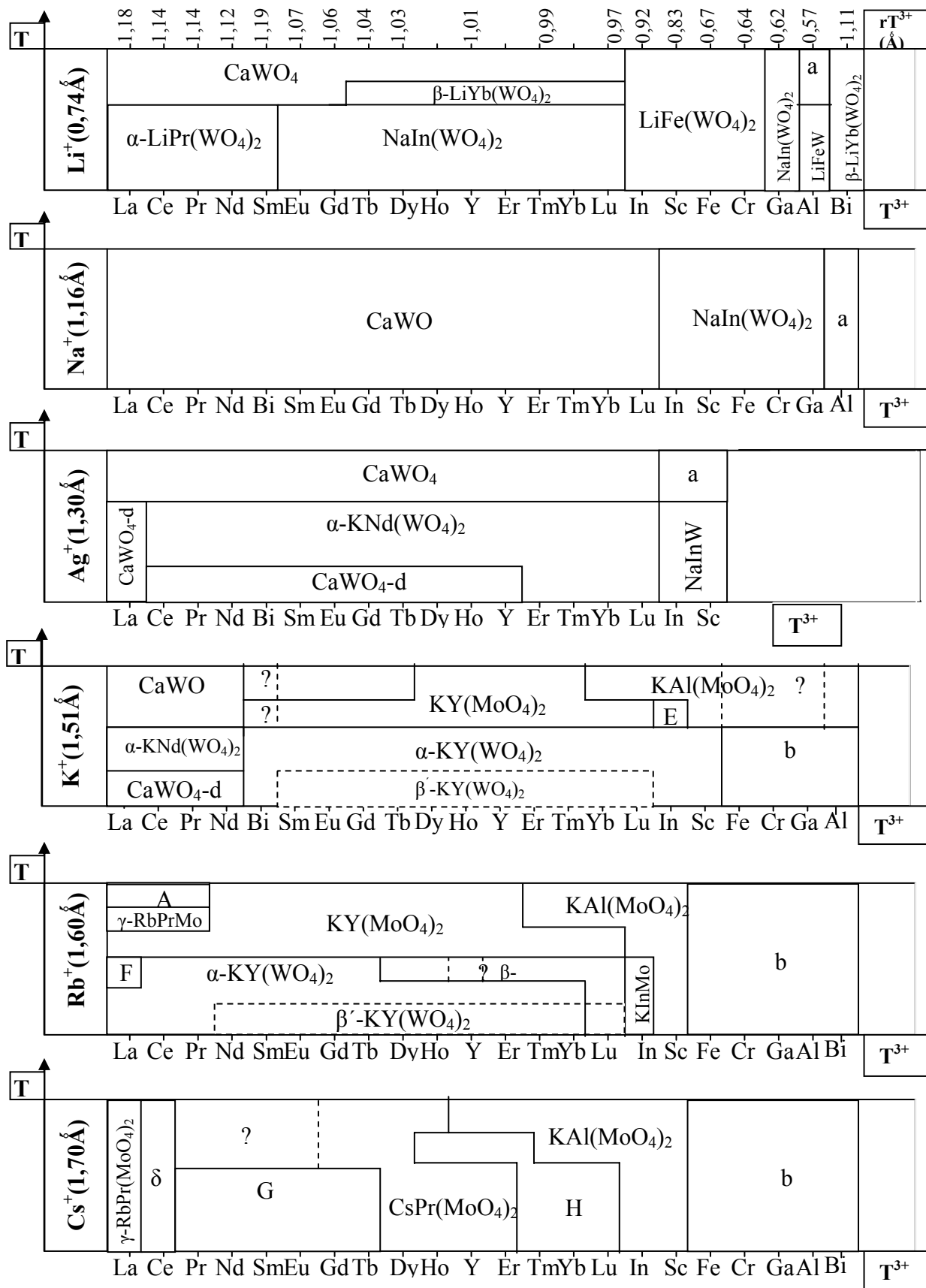


Figura 2.2 Parte A. Estructuras cristalinas y transformaciones polimórficas en dobles wolframatos.

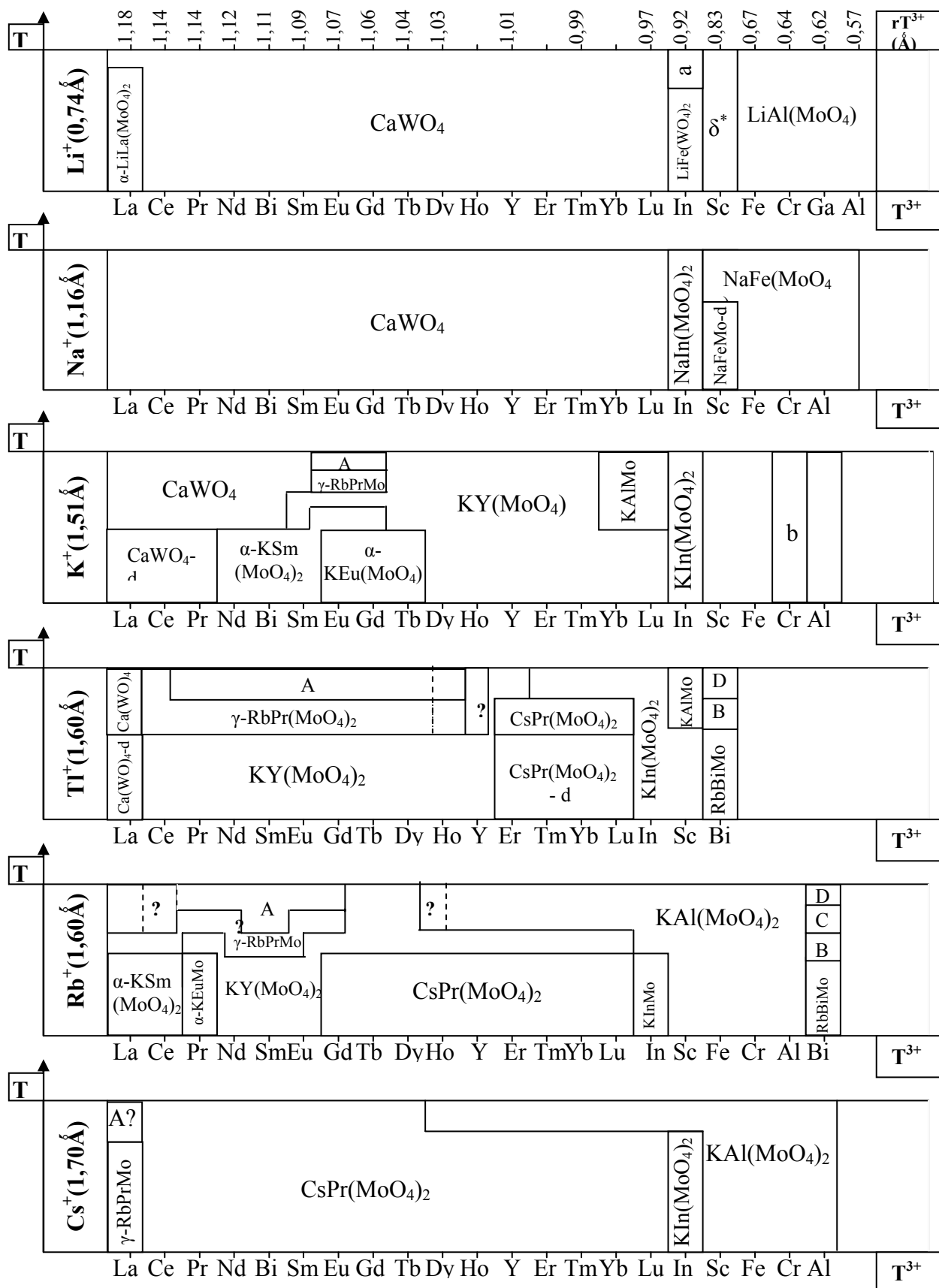
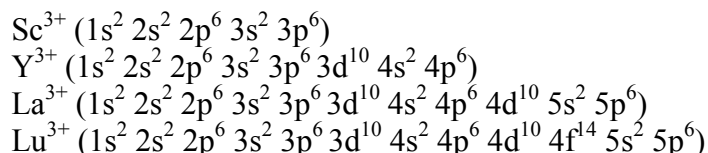


Figura 2.2 Parte B. Estructuras cristalinas y transformaciones polimórficas en doubles molibdatos.

## 2.4. DOBLES WOLFRAMOS Y DOBLES MOLIBDATOS DE SODIO

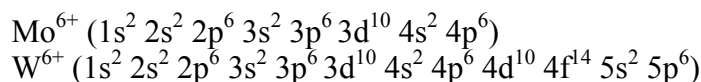
Los materiales de fórmula química  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ , donde T es un catión trivalente, escogido entre La, Gd, Y o Lu, y X es W o Mo, son ejemplos de DW y DMo con desorden estructural a nivel local. Ello se debe a la distribución aleatoria del Sodio y el catión trivalente en los mismos sitios de la red cristalina.

La elección del catión T entre sólo estos cuatro elementos está motivada por la necesidad de disponer de sólidos transparentes. Para ello se utilizan típicamente iones con configuraciones electrónicas de capas completas. Así los cationes trivalentes más comunes en matrices láser son:



Debido al pequeño radio iónico del  $\text{Sc}^{3+}$ , los DW y DMo con este ión pertenecen a estructuras cristalinas diferentes a las observadas con lantánidos (ver Figuras 2.2 A y B) y hasta la fecha no han atraído mayor interés desde el punto de vista de las aplicaciones láser. Sin embargo, sí es frecuente considerar al  $\text{Gd}^{3+}$  como matriz transparente, ya que si bien posee una capa  $4f^7$  incompleta, sólo presenta absorción debida a las transiciones  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$  en 307 nm y  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$  en 312 nm, que no interfiere significativamente con las longitudes de onda de bombeo ni de emisión de los lantánidos activos más comunes, ni confiere coloración a los cristales.

Por su parte tanto el Molibdeno como el Wolframio hexavalentes poseen configuraciones electrónicas de capas llenas, que no permiten transiciones electrónicas intraconfiguracionales.



### 2.4.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

La idea de un monocristal lleva implícito el concepto de orden periódico en la disposición de sus elementos constituyentes para formar una red. En base a ello, la red cristalina puede construirse por traslación de una base o **celda unidad**, que se clasifica en función de una de las 7 redes de Bravais (14 si se tienen en cuenta las variantes primitiva, centrada en el cuerpo y centrada en las caras). La simetría de la celda unidad puede representarse mediante el conjunto de operaciones de simetría (inversiones respecto a un centro, rotaciones de orden n alrededor de un eje y reflexiones en un plano) que dejan invariante la celda unidad. Estas operaciones de simetría se clasifican en 32 **grupos puntuales** de simetría (en sentido matemático). Combinando los grupos puntuales con el tipo de celda, se obtienen los 230 **grupos espaciales**, mediante los cuales se describe cualquier sistema cristalino.

Esta concepción de la estructura cristalina representa la red mediante **sitios** con coordenadas espaciales específicas. Generalmente, estos sitios están completamente ocupados por un único elemento, siendo posible que un elemento determinado ocupe varios sitios de red. Este caso se describe mediante la existencia de **multisitios** para el elemento en cuestión. En cada sitio el entorno de red es diferente pero está bien

determinado; en consecuencia, la espectroscopia óptica del ión activo presenta bandas bien definidas asociadas a cada sitio.

Con menos frecuencia, también ocurre que un sitio de la red cristalina esté ocupado simultáneamente por varios elementos con diferente número atómico. Esta situación se describe macroscópicamente mediante la introducción de “**factores de ocupación**” (FO) del sitio para cada elemento. Dado que la ocupación de los sitios por los elementos es aleatoria a nivel local, la distribución atómica de los iones vecinos alrededor de un sitio varía espacialmente, apareciendo diversos entornos, responsables de la interacción sobre los iones activos introducidos en la matriz.

La existencia de multisitios con sus correspondientes factores de ocupación no es sólo común en los DW y DMO; también se han identificado para diferentes tierras raras en compuestos como granates,<sup>78</sup> fluoritas<sup>79</sup> o boratos y derivados.<sup>80</sup>

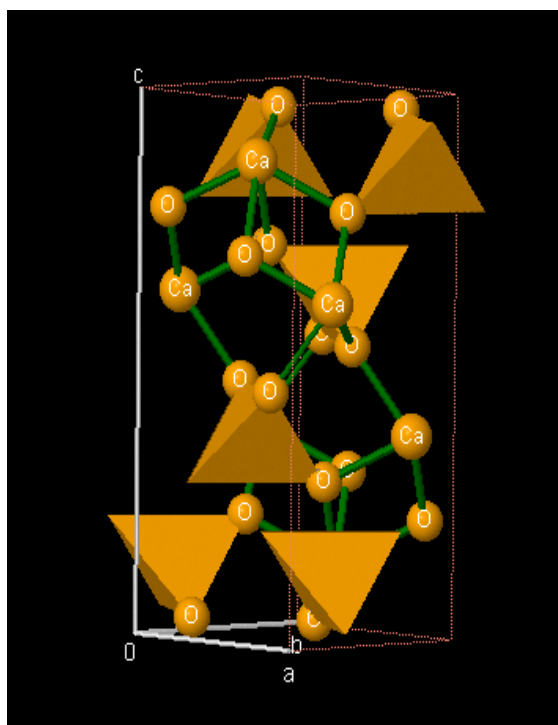
En atención a la naturaleza de los sitios, los DW y DMO pueden clasificarse en matrices **ordenadas** o **desordenadas**. En el primer caso, las distintas especies atómicas ocupan posiciones fijas en la red (incluso si existen multisitios), mientras que en el segundo caso, la distribución de los átomos de algunos elementos químicos es aleatoria, ocupando uno o varios sitios con diferentes factores de ocupación. La fase de baja temperatura (monoclínica) del  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  es un ejemplo de cristal de estructura ordenada, y el  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  de cristal con estructura desordenada.

Junto a la simetría, el concepto de orden/desorden y la existencia de multisitios son muy importantes, para entender las propiedades espectroscópicas de los dopantes ópticamente activos. Son variables que determinan cómo es el campo eléctrico (Campo del Cristal) ejercido por la red sobre un sitio específico, y por ello, cómo será el desdoblamiento por efecto Stark de los niveles de energía del dopante ópticamente activo. El desorden estructural da lugar a un campo cristalino espacialmente variable (inhomogéneo), responsable del ensanchamiento de las bandas espectrales. Como consecuencia se reducen las intensidades de los máximos, aunque las secciones eficaces integradas de absorción o emisión permanecen aproximadamente constantes.

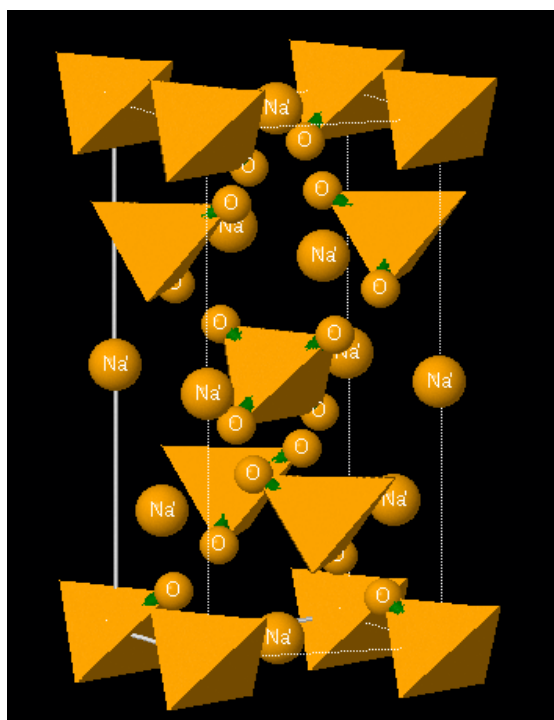
La determinación de la estructura cristalina de los DW y DMO tetragonales ha sido objeto de discusión durante mucho tiempo. Tradicionalmente se ha adoptado el grupo espacial  $I4_1/a$  correspondiente al wolframato de Calcio,  $\text{CaWO}_4$  (conocido en mineralogía como scheelita), que es un compuesto ampliamente estudiado. Los primeros trabajos precisos sobre su estructura cristalina, datan de 1920,<sup>81</sup> y los refinamientos más recientes, en experimentos de alta presión, se publicaron en el año 2006.<sup>82</sup> La scheelita cristaliza en una estructura tetragonal, con grupo espacial  $I4_1/a$ , y 4 unidades moleculares por celda unidad ( $Z = 4$ ). Los parámetros de la celda unidad son  $a = b = 5.243$  (Å),  $c = 11.374$  (Å) y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . La estructura se construye a partir de grupos  $(\text{WO}_4)^{2-}$  tetraédricos con 4  $\text{O}^{2-}$  en los vértices y el  $\text{W}^{6+}$  en el centro. Los Oxígenos de los vértices están enlazados igualmente con átomos de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $n^\circ$  de coordinación = 8). Las posiciones de Wickoff de todas las especies atómicas y la nomenclatura del sitio que ocupan están resumidas en la Tabla 2.3. Existe un único sitio  $4b$  donde alojar las impurezas trivalentes, que sustituyen al Calcio. La Figura 2.3 presenta una imagen de la estructura cristalina de la scheelita.

Átomos	Sitio Wickoff	x	y	z
Ca	4b	0	0.25	0.625
W	4a	0	0.25	0.125
O	16f	0.1507	0.0086	0.2106

**Tabla 2.3.** Posiciones atómicas de la scheelita.



**Figura 2.3.** Celda unidad de la scheelita,  $I4_1/a$ .



**Figura 2.4.** Celda unidad de la estructura  $I\bar{4}$ .

En 1996 Hanuza y sus colaboradores<sup>83</sup> observaron que la descripción de las reglas de selección de las transiciones Raman y de la absorción infrarroja en  $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$  y en  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  requería la introducción de grupos espaciales de menor simetría que el  $I4_1/a$  ya que aparecían transiciones prohibidas en este último grupo espacial. Estos autores propusieron los grupos  $I4_1$  e  $I\bar{4}$  para describir la simetría cristalina. Siguiendo esta idea, en 2006, se estudió la intensidad de diversas reflexiones de rayos X prohibidas en el grupo centrosimétrico  $I4_1/a$ . En particular las reflexiones 002, 006 y 0010 (del tipo  $00l$ ,  $l$  par y distinto de  $4n$ ) y  $1\bar{1}0$  o  $3\bar{3}0$  (del tipo  $h\bar{h}0$  con  $h$  impar), comparándolas con la intensidad de fondo en la posición correspondiente a las difracciones  $00l$  con  $l$  impar (prohibidas en cualquiera de los tres grupos considerados). El trabajo realizado inicialmente en monocristales de  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ <sup>84</sup> y  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , y posteriormente ampliado a monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ <sup>85</sup> con resultados similares, muestra que el único grupo compatible con los resultados de difracción de rayos X es el no centrosimétrico  $I\bar{4}$ . A pesar de que en la literatura aún es frecuente encontrar asignaciones al grupo centrosimétrico, en lo sucesivo nos referiremos exclusivamente al grupo espacial  $I\bar{4}$ .

El paso de la estructura scheelita a la  $I\bar{4}$  de los DW y DMo de Sodio, se consigue mediante doblado del radical  $(\text{XO}_4)^{2-}$ , lo que permite enlazar la pareja de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{T}^{3+}$ , dando como resultado el compuesto de fórmula  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ .

Estas modificaciones repercuten en los valores de los parámetros  $a$  y  $c$  en la celda unidad, y en el número de unidades moleculares en cada celda ( $Z = 2$ , en los DW y DMo, con el grupo  $I\bar{4}$ ), pero no en los ángulos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). La Figura 2.4 presenta un modelo de celda unidad genérica para los DW y DMo con estructura  $I\bar{4}$ .



Inmediatamente se advierten algunas semejanzas entre ambas estructuras:

1.-En ambos casos el W o Mo se sitúan en el centro de un tetraedro, cuyos vértices están ocupados por 4 iones de Oxígeno (coordinación 4).

2.-Los Oxígenos de los vértices del tetraedro, rodean a los cationes monovalente y trivalente, en coordinación de 8 para cada catión.

No obstante hay diferencias fundamentales entre ambas estructuras:

1.-La forma de distribución de los cationes unidos al grupo  $(\text{WO}_4)^{2-}$  es diferente en ambos casos. En la scheelita, hay un único sitio para el Ca; por el contrario, en los DW y DMO hay 2 sitios,  $2b$  y  $2d$ , con diferentes distancias y ángulos de enlace a los Oxígenos.

2.-En el grupo espacial  $I\bar{4}$  la celda unidad contiene 2 unidades moleculares ( $Z=2$ ) en lugar de las 4 de la scheelita.

3.-Los factores de ocupación de los cationes M y T en el único sitio de la scheelita deben ser necesariamente 0.5, sin embargo, en el grupo espacial  $I\bar{4}$  estos valores pueden variar ya que es posible la compensación entre los dos sitios posibles ( $2b$  y  $2d$ ).

La existencia de dos sitios para los dopantes ópticamente activos se ha puesto de manifiesto mediante medidas de excitación selectiva a 7 K en muestra dopadas con Yb. (véanse, por ejemplo, Ref. 84, 86, 87). Así mismo se ha observado que las transiciones en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  son claramente más estrechas que en otros DW y DMO. Esta singularidad permite resolver la contribución de los sitios mediante medidas de espectroscopia de resolución de sitios a baja temperatura en transiciones que ocurren entre estados singletes o dobletes Kramer degenerados, como por ejemplo  $^4I_{9/2}(0) \leftrightarrow ^2P_{1/2}$  en Neodimio.

Las Tablas 2.4 y 2.5 resumen los datos cristalográficos de los monocristales de DW de Sodio. En la primera tabla, se incluyen los parámetros de la celda unidad y las posiciones atómicas de los elementos de los DW. Igualmente, se han añadido algunas distancias interatómicas significativas, teniendo en cuenta la distribución de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{T}^{3+}$  en dos sitios diferentes.

En la Tabla 2.5 se han tabulado de forma particular las distancias interatómicas y el ángulo, referidas ambas magnitudes a los cationes  $\text{Na}^+ / \text{T}^{3+}$  con los Oxígenos que los rodean en su entorno. Para comparar, se han incluido los datos recogidos en la bibliografía para algunos compuestos tipo  $\text{KT}(\text{WO}_4)_2$  que cristalizan siguiendo una estructura monoclinica ordenada. En este último caso, al escribir  $\text{T}_1$  se entenderá que se trata del catión trivalente.

Cristal		NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>										
Método de crecimiento		Czochralski	Czochralski	TSSG	Czochralski	Czochralski										
Sistema cristalino		Tetragonal														
Grupo espacial		$\bar{I}4$														
Param. red:	a=b(Å)	5.3575	5.2440	5.1692	5.2014	5.275										
	c (Å)	11.671	11.379	11.1832	11.2740	11.493										
	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90	90										
	Vol.(Å <sup>3</sup> )	334.990	312.917	298.822	305.013	319.800										
Z(moléculas/celda)		2														
Simetría del sitio		S <sub>4</sub>														
Átomo: sitio/ x, y, z	Na(I)/T(I)	2d	0.5, 0, 0.25													
	Na(II)/T(II)	2b	0.5, 0.5, 0													
	W(I)	2a	0, 0, 0													
	W(II)	2c	0, 0.5, 0.25													
	O(I)	8g	0.2360	0.8500	0.0850	0.2390	0.8480	0.0845	0.2401	0.1521	0.0843					
	O(II)	8g	0.2400	0.3560	0.1660	0.2430	0.3460	0.1655	0.2440	0.3380	0.1633	0.2460	0.3410	0.1643	0.2396	0.3467
FO	Na(I)/T(I)	0.35 / 0.65		0.55 / 0.45		0.57 / 0.43		0.67 / 0.33		0.4 / 0.6						
	Na(II)/T(II)	0.63 / 0.37		0.41 / 0.59		0.42 / 0.58		0.26 / 0.74		0.6 / 0.4						
Distancia de enlace (Å)	T(I)–W(I)/(II)	3.9609 / 3.7883		3.8689 / 3.7081		3.8074 / 3.6552		3.8350 / 3.6779		3.9003 / 3.7300						
	T(II)–W(I)/(II)	3.7883 / 3.9609		3.7081 / 3.8689		3.6552 / 3.8074		3.6779 / 3.8350		3.7300 / 3.9003						
	W(I)-O(I) (x4)	1.7804		1.7699		1.7613		1.7544		1.7851						
	W(II)–O(II)(x4)	1.7915		1.7890		1.7978		1.8041		1.8013						
Ref.		38, 86		20, 88		85		85, 89		83, 84						

**Tabla 2.4.** Propiedades cristalográficas de algunas matrices de doubles wolframatos de Sodio. **Notas:** FO = factores de ocupación.

Material	NaLaW	NaGdW	NaLuW	NaYW	NaBiW	KGdW	KLuW
<b>d(T<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>)</b> (nm)	2.50914	2.46504	2.40811	2.43915	2.47992	2.3252	2.2171
<b>d(T<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>)</b> (nm)	2.55717	2.45621	2.39665	2.41348	2.48533	2.2712	2.2604
<b>d(T<sub>2</sub>-O<sub>1</sub>)</b> (nm)	2.57735	2.47032	2.44157	2.45498	2.48719		
<b>d(T<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>)</b> (nm)	2.50778	2.45256	2.40572	2.42085	2.48079		
<b>d(T-O<sub>3</sub>)</b> (nm)						2.3710 2.6507	2.2988 2.7647
<b>(O<sub>1</sub> - T<sub>1</sub> - O<sub>1</sub>)</b> (°)	79.7436 126.0875	80.1223 125.8572	81.6047 124.9594	80.1931 125.8141	79.6641 126.1360	93.4873	95.7409
<b>(O<sub>2</sub> - T<sub>1</sub> - O<sub>2</sub>)</b> (°)	98.4517 134.9134	98.8149 133.9081	99.4196 132.2728	99.2219 132.8024	98.8036 133.9389	83.5220	83.9009
<b>(O<sub>1</sub> - T<sub>2</sub> - O<sub>1</sub>)</b> (°)	98.5196 134.7240	98.6515 134.3581	99.1367 133.0321	98.6604 134.3334	98.7276 134.1479		
<b>(O<sub>2</sub> - T<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>)</b> (°)	78.8329 126.6432	79.6752 126.1292	81.2274 125.1873	80.1586 125.8351	79.9604 125.9556		
<b>(O<sub>3</sub> - T - O<sub>3</sub>)</b> (°)						71.8365 125.1994 127.5006 147.1765	74.3133 124.6873 127.6538 140.4143
<b>(O<sub>1</sub> - T<sub>1</sub> - O<sub>2</sub>)</b> (°)	34.0013 92.2995 103.9190 123.2532	32.3596 93.9015 104.2100 122.0849	30.7588 94.5854 104.2911 122.1759	31.8845 94.2803 103.6885 122.5357	32.4308 94.1536 104.0745 121.8984	99.7692 148.4996	98.2578 148.6677
<b>(O<sub>1</sub> - T<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>)</b> (°)	33.8531 93.0944 103.6356 122.7332	32.3468 94.3283 104.4296 121.3423	30.4721 95.3821 104.8846 120.7433	31.7244 94.7866 104.8773 120.6891	32.4123 93.9921 104.3135 121.8269		
<b>(O<sub>1</sub> - T - O<sub>3</sub>)</b> (°)						74.2761 76.1949 80.1254 151.3021	73.5256 76.6299 77.1112 151.0870
<b>(O<sub>2</sub> - T - O<sub>3</sub>)</b> (°)						60.1894 78.1119 80.6368 130.7242	60.2327 79.3840 80.8157 133.4645
<b>d(T<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>)</b> (nm)	5.35750 6.95733	5.244 6.79118	5.16920 6.68029	5.20140 6.73075	5.275 6.85092	4.070 6.0571 6.8039	4.045 5.982 6.693
<b>d(T<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>)</b> (nm)	5.35750 6.95733 7.57665	5.244 6.79118 7.41614	5.16920 6.68029 7.31035	5.20140 6.73075 7.35589	5.275 6.85092 7.45998		
<b>d(T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>)</b> (nm)	3.96093 6.66272	3.86878 6.51667	3.80745 6.42007	3.83505 6.46236	3.90025 6.56030		

**Tabla 2.5.** Distancias y ángulos de enlace T-T y T-O en DW. **Notas:** Al escribir NaTW, se refiere a NaT(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

De los datos de las tablas, se deducen una serie de conclusiones:

1.-Entre los dobles wolfratos de Sodio, las matrices con Lutecio e Itrio son las que tienen menores valores de los parámetros de red y, por ello, también las distancias interatómicas son menores. En el extremo opuesto se encuentra la matriz con Bismuto como catión trivalente. Debido al menor valor de las distancias, cabe esperar una mayor interacción del campo del cristal sobre un dopante introducido en estas matrices, lo que aumenta el valor máximo de las secciones eficaces de absorción y emisión, tal y como se verá en el capítulo VI sobre espectroscopia.

2.-La anisotropía en las distancias  $T^{3+} - O$  que se observa en dobles wolfratos ordenados y desordenados se debe por un lado a la existencia de uno o más sitios y, por otro, a la vecindad de un mayor número de Oxígenos en sitios cristalinos diferentes con los que se enlaza el catión. En los compuestos de Potasio, sólo existe un sitio de red donde situar al catión  $T^{3+}$ , pero en contraposición, éste está rodeado por Oxígenos que ocupan tres sitios diferentes (O1, O2, O3). Por ello, se contabilizan hasta 4 valores distintos de la distancia  $T^{3+}-O$ . Este mismo valor se repite con los compuestos de Sodio, pero en este caso, los Oxígenos vecinos sólo ocupan dos sitios diferentes; a cambio, el catión  $Na^+ / T^{3+}$  se distribuye también en dos sitios distintos, y el resultado es la identificación de 4 valores distintos de la distancia  $Na^+ / T^{3+} - O$ .

3.-Existe también anisotropía en las distancias entre iones  $Na^+ / T^{3+}$ . Los compuestos de Potasio, presentan valores más bajos de la distancia  $T^{3+}$  que sus homólogos de Sodio. Ello puede dar lugar en las matrices  $KT(WO_4)_2$  a una mayor importancia de las pérdidas por mecanismos no radiativos cuando se dopa el compuesto.

4.-El grado de distorsión de la red de Oxígenos en torno a los cationes  $Na^+ / T^{3+}$  o del Wolframio es muy bajo, en comparación a los dobles wolfratos de Potasio, es decir, las configuraciones de Oxígenos, tetraédrica para el Wolframio y poliédrica para  $Na^+ / T^{3+}$  son regulares. El grado de distorsión, puede cuantificarse mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_d = (1/n) \sum_{i=1}^n \left[ \frac{d(M-O)_i - \langle d(M-O) \rangle}{\langle d(M-O) \rangle} \right]^2 \quad (2.1)$$

El subíndice  $i$  representa los diferentes enlaces M-O del compuesto, tomando valores de 1 a n (número total de enlaces) y  $\langle d(M-O) \rangle$  es la distancia de enlace promedio. La Tabla 2.6, muestra el resultado del cálculo para la red en torno al Wolframio y al  $Na^+ / T^{3+}$  para distintos compuestos de los DW.

Cristal	NaLaW	NaGdW	NaLuW	NaYW	NaBiW	KGdW	KLuW
$\Delta_{W1/W2 \rightarrow O}$	0	0	0	0	0	12.4	8.8
$\Delta_{T1 \rightarrow O}$	$9.0 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-6}$	1.8	4.3
$\Delta_{T2 \rightarrow O}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-6}$		
Ref.	Esta Tesis.					67	

**Tabla 2.6.** Estimación del grado de distorsión para algunos DW. **Notas:** Se emplea la abreviatura MTW para indicar el compuesto  $MT(WO_4)_2$ .

## 2.4.2. PROPIEDADES FÍSICAS

A lo largo de este trabajo se pondrá especial énfasis en las ventajas del uso de los DW y DMO en aplicaciones fotónicas. La comprensión de tales ventajas comienza por el análisis de las propiedades físicas de las matrices. A día de hoy, el conocimiento de las características propias de estos materiales ha avanzado de distinta forma en las diferentes ramas, más amplio en el ámbito óptico, por la condición de futuros materiales fotónicos, pero más limitado en lo concerniente a otras propiedades físicas. Todo ello es objeto de discusión en este apartado.

### 2.4.2.A. Propiedades mecánicas

La Tabla 2.7 resume los valores de la **dureza superficial**, en escala Mohs (M) o Vickers (V), de distintos cristales, junto a datos de otros materiales fotónicos monocristalinos.

Cristal	NaBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Tm(5%)	NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Yb(10%)	NaY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Nd(1%)
<b>Dureza</b>	4.9 (M)	4.5 (M)	4.5 (M)	314 (V)	4.7 (M), 334 (V)
<b>Ref.</b>	90	91	92	93	59

Cristal	KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	YAG	YVO <sub>4</sub>	LiYF <sub>4</sub>	Cuarzo
<b>Dureza</b>	4–4.5 (M)	8–8.5 (M)	5 (M)	4–5 (M)	5.5–6.5 (M)
<b>Ref.</b>	94		95	96	

**Tabla 2.7.** Valores de la dureza Mohs (M) y Vickers (V) de monocristales de DW y DMO y otros monocristales láser tomados como referencia. Se incluye el valor del cuarzo, como uno de los vidrios característicos, para comparar.

Dentro de la escala de Mohs (0-10), los DW y DMO, son materiales de dureza intermedia, de valor similar a la scheelita (4.5 Mohs). Ello facilita el mecanizado de las muestras. Frente a otros materiales láser, la dureza es similar a los vanadatos y fluoratos, pero claramente inferior al YAG, uno de los cristales láser más duros.

La **propagación de ondas acústicas** se considera una herramienta de interés en la detección de transiciones de fase de orden menor, es decir, aquellas que son resultado de ligeras modificaciones en el reordenamiento atómico. Generalmente, tales cambios no pueden ser detectados por el método clásico de análisis térmico diferencial. En los experimentos acústicos, se estudia la variación de la velocidad del sonido a diversas temperaturas para ondas longitudinales y transversales, propagándose en determinadas direcciones en el material. Los estudios en la bibliografía se limitan a 3 matrices en la para el caso de los DW y DMO con Sodio.<sup>97,98,99</sup> La Tabla 2.8 presenta los valores de la velocidad de propagación a temperatura ambiente de ondas longitudinales a lo largo de las direcciones **a** y **c**. Se incluyen los datos en promedio en otros materiales como comparación.

Material	NaBiW	NaBiMo	NaYW	KLW	Aire/Agua/Madera/Acero
<b>V<sub>la</sub> / V<sub>lc</sub></b> (x10 <sup>3</sup> m/s)	3.975 / 3.580	4.202 / 4.030	4.70 / 4.19	3.734	0.34 / 1.493 / 3.9 / 5.1
<b>Ref.</b>	97	98	99	100	

**Tabla 2.8.** Velocidad de ondas acústicas en DW y DMO, medida a 300 K. **Notas:** Las abreviaturas MTW hacen referencia a los compuestos MT(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Nótese que no hay diferencias prácticas entre DW ordenados y desordenados en cuanto a la velocidad de transmisión de ondas acústicas. En general, su valor es intermedio dentro de la amplia gama de resultados posibles en materiales sólidos como la madera o el acero.

#### 2.4.2.B. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los monocristales de DW y DMO condicionan tanto los procesos de crecimiento como sus aplicaciones como láseres de estado sólido. La transmisión de calor determina factores tan importantes como la propagación del haz láser debido al efecto lente asociado al cambio térmico del índice de refracción, el umbral de daño láser y el tipo de fractura observado.

Las magnitudes térmicas más importantes son el coeficiente de expansión ( $\alpha$ ), el calor específico ( $C_{\text{esp}}$ ), la conductividad térmica ( $\kappa$ ) y la variación térmica del índice de refracción ( $\frac{dn}{dT}$ ), también conocido como coeficiente termo-óptico. En las aplicaciones láser se necesitan cristales con valores bajos de  $\frac{dn}{dT}$  y la anisotropía en  $\alpha$ , a la vez que con  $C_{\text{esp}}$  y  $\kappa$  grandes.

El **coeficiente de expansión térmica** ( $\alpha$ ) está relacionado con el cambio en las dimensiones del material ( $L$ ), por efecto de la dilatación / compresión debido a cambios de temperatura. De forma analítica, y para un elemento lineal de longitud inicial  $L_0$ , este parámetro, medido en  $\text{K}^{-1}$  se expresa según la Ecuación 2.2:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (2.2)$$

El **calor específico molar** ( $C_{\text{esp}}$ ) y más concretamente, su variante a presión constante ( $C_{\text{esp,p}}$ ), que es la que se mide usualmente en compuestos sólidos como los dobles wolfratos, se asocia con la energía en forma de calor ( $Q$ ) que debe aportarse / sustraerse a un mol de una sustancia dada para variar su temperatura un intervalo  $\Delta T$ . El calor específico molar se mide en el sistema internacional en  $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . La ecuación 2.3 describe matemáticamente esta magnitud.

$$C_{\text{esp}} = \frac{Q}{n \Delta T} \quad (2.3)$$

La transferencia de calor en el interior de un material determinado, se mide mediante la **conductividad térmica** ( $\kappa$ ). Las unidades de la conductividad térmica en el sistema SI son  $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ . De esta forma, si se tiene una muestra de dimensión lineal  $L$  y sección  $A$ , entre cuyos extremos existe una diferencia de temperatura  $\Delta T$ , el flujo de calor por unidad de tiempo ( $\Delta Q / \Delta t$ ) se expresa en función de  $\kappa$  como:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \kappa \frac{A}{L} \Delta T \quad (2.4)$$

El coeficiente termo-óptico ( $\frac{dn}{dT}$ ), se obtiene mediante un ajuste lineal de la medida del índice de refracción  $n$ , en un intervalo  $\Delta T$ . Se mide pues en  $\text{K}^{-1}$ .

En relación a los DW y DMo, existe cierta cantidad de datos, sobre las propiedades térmicas para matrices dopadas y puras. En la Tabla 2.9 se han recogido gran parte de estos datos, junto con los relativos a otros cristales láser como referencia.

Compuesto		$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )		$C_{\text{ESP}}$ ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ )	$\frac{dn}{dT}, (\lambda)$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}, \text{nm}$ )	Ref.
		$\alpha_a, \alpha_c$	$\alpha_c / \alpha_a$		//a, //c	//a, //c	
NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Puro			238.8			101
	Tm(1%)	12.3, 24.9	2.024				102
NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Puro	11.6, 23.3	2.009			-10.70 , -4.17 (632.8)	88, 103
	Tm(4%)	7.89, 16.0	2.028				104
	Yb(5%)	6.7, 16.27	2.428	236.58	1.096, 1.243		105
NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Puro	8.3, 17.3	2.084				85
	Yb(10%)	8.5, 17.3	2.035				
	Yb(50%)	8.4, 17.4	2.071				
NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Puro	8.4, 18.5	2.202				85
	Yb(5%)	8.5, 19.1	2.247	232.48	1.062, 1.166		85, 106
	Nd(2%)	3.5, 17.7	5.057	312.38(**)			107
NaY(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Yb(2%)	12.6, 20.2*	1.603				108
	Er(1%)	15.2, 25.3	1.664	304.72(**)			109
NaGd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Nd(1%)	14.9, 23.8	1.597	303.47(**)			59
KLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Puro	14.55 (n <sub>g</sub> ) 11.19(n <sub>m</sub> ) 3.35 (n <sub>p</sub> )		229.9	3.59 (n <sub>g</sub> ) 3.41 (n <sub>m</sub> ) 2.36 (n <sub>p</sub> )	-1.08 (n <sub>p</sub> ), -0.16 (n <sub>m</sub> ), -0.74 (n <sub>g</sub> ) (633)	100, 110
YAG	Nd(1%)	7.7		351	14	0.73 (1064)	111
YVO <sub>4</sub>	Puro	4.43, 11.37	2.567		5.10(//a) 5.23(//c)	8.5, 3.0 (1064)	
LiYF <sub>4</sub>	Puro	13.8, 9.0	0.652	135.75	6.27	-9.1 -2.86 (578)	96
Cuarzo (vidrio)	Puro	0.55		40.25	1.36	1.19	

**Tabla 2.9.** Propiedades térmicas a 300 K de distintos cristales láser, NaT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y otros materiales dados como referencias.

**Notas:**  $\alpha$  = coeficiente de expansión térmica,  $C_{\text{ESP}}$  = calor específico,  $\kappa$  = conductividad térmica,  $dn/dT$  = coeficiente termo-óptico. (\*).-El dato para  $\alpha_a$  es el promedio de las distintas medidas indicadas en la referencia 108. (\*\*).- Datos medidos a T=330 K. Los porcentajes entre paréntesis indican concentraciones molares de dopante en el cristal.

Debido al carácter tetragonal de la estructura cristalina de los DW y DMO de Sodio, las propiedades térmicas son diferentes en función de la dirección cristalográfica considerada. En relación a cada una de ellas, se puede concluir:

El *coeficiente de expansión térmica* presenta un extenso rango de variación, desde  $6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para  $\alpha_a$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}$  hasta  $25.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para  $\alpha_c$  en  $\text{NY}(\text{MoO}_4)_2\text{:Er}$ . A excepción del  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$ , donde se han reportado valores excepcionales, las mayores diferencias se dan en el cristal de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}$ , ( $\alpha_c - \alpha_a = 9.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Esta elevada anisotropía térmica es fuente de aparición de fracturas durante los procesos de crecimiento y procesado de los monocristales. En relación a otros materiales láser, los DW y DMO presentan un coeficiente de expansión mayor que los vidrios, donde  $\alpha \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  o el YAG ( $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), y comparables a algunos fluoruros, como el  $\text{LiYF}_4$ , aunque con mayor anisotropía que en este último.

El *calor específico* determina el aumento de la temperatura para un determinado valor de calor introducido en el medio láser. Su valor en los DW y DMO varía en una franja estrecha, entre  $230\text{-}240 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  a 300 K, que sube hasta los  $312 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  a 330 K. Comparado con otros materiales, es mayor que en los vidrios y otras matrices láser como los fluoruros, tal y como se aprecia en la Tabla 2.9, pero menor que en YAG. No existen en relación a esta magnitud grandes diferencias entre DW tetragonales y monoclinicos. Estos resultados implican un umbral de daño elevado y, por ello, son buenos materiales para utilizar como matrices láser.

La *conductividad térmica* no es una magnitud de la que se disponga de muchos datos para los DW y DMO de Sodio, aunque sí se ha estudiado en profundidad en las matrices de Potasio. De los datos conocidos, se deduce que los compuestos desordenados presentan una conductividad térmica baja, comparable a la de algunos vidrios comunes, como el cuarzo. Frente a otros materiales, la conductividad térmica presenta valores 2-3 veces menores que en los DW ordenados, 5 veces menor que en el  $\text{YVO}_4$ , y cerca de 14 veces menor que en YAG. En relación a los experimentos láser, esto implica una mayor dificultad para eliminar el calor residual y, por ello, una mayor “carga térmica” sobre el cristal, que debe considerarse para prevenir la formación de fracturas y otros defectos durante su operación láser.

El *coeficiente termo-óptico* ( $\frac{dn}{dT}$ ) es un parámetro relevante en los procesos laser, debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan en el interior del cristal. Está relacionado con el efecto lente (TL por sus siglas en inglés). Perets y su equipo, estimaron el valor de este efecto en matrices de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . El resultado en las distintas configuraciones láser era siempre  $\text{TL} < 0 \text{ K}^{-1}$ , lo que indicaba una tendencia del haz a diverger a medida que avanzaba por la muestra, evitando su “carga térmica”. En el caso de las matrices ordenadas, como el  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ , este valor es cercano a cero, por lo que son materiales más ventajosos en laseado de alta potencia, aunque en algunos compuestos, como el  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  o el  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>112</sup> cambia de positivo a negativo en las distintas polarizaciones, y el haz, converge/diverge según la polarización. En YAG o en  $\text{YVO}_4$ , adopta valores positivos, lo que produce la convergencia del haz láser, y un consiguiente calentamiento de la muestra.

Finalmente se considera el efecto de los dopantes en las propiedades térmicas. Dependiendo de la matriz y el dopante, se observa una modificación del coeficiente de expansión térmica, que da lugar a una mayor anisotropía (mayor  $\alpha_c/\alpha_a$ ) en matrices dopadas de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , pero menor al dopar con Yb en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , incluso con un 50% de sustitución. En los 2 primeros cristales, esto limita la cantidad de dopante que puede introducirse en la matriz, mientras que en el tercero, podría admitir grandes cantidades de Yb o Tm, tal y como se ha planteado en la Ref. 22.



### 2.4.2.C. Propiedades ópticas

Debido a la naturaleza de sus aplicaciones en fotónica, la caracterización de las propiedades ópticas de los DW y DMO ha avanzado rápidamente en los últimos cinco años. En este apartado se revisan aspectos tales como el rango de transparencia o el índice de refracción lineal y no lineal de los compuestos.

**A) Rango de transparencia.** En este trabajo hemos tomado como criterio empírico para la medida del borde UV la longitud de onda para la que el coeficiente de absorción óptica es 6.9, lo que equivale a un 50% de absorción en una muestra de 1 mm de grueso. La Tabla 2.10 muestra los resultados obtenidos. Debido a la estructura tetragonal de los DW y DMO de Sodio, los resultados son sensibles a la polarización de la luz.

Es común que los sólidos cristalinos presenten bandas de absorción previas a la energía correspondiente a la transición interbanda debidas a la existencia de estados electrónicos de defectos próximos a las bandas. La población electrónica de estos estados es generalmente muy sensible a la temperatura, disminuyendo al enfriar la muestra. Por este motivo la absorción óptica UV varía fuertemente con la temperatura de medida. Adicionalmente, en algunos DMO aparecen bandas de absorción muy anchas (varios eV) asociadas a centros de color y que también solapan la absorción UV. A fin de minimizar estas contribuciones previas al *gap* pueden utilizarse muestras finas, de unas 50-100  $\mu\text{m}$ , preparadas por pulido mecánico. Estas muestras han permitido un primer análisis de la absorción interbanda.

El borde de absorción infrarrojo está determinado por las vibraciones moleculares de la red. Existen bandas muy débiles entre  $\lambda = 3$  y  $5 \mu\text{m}$  asociadas a transiciones donde cooperan dos y tres modos de vibración diferentes. Las bandas más intensas aparecen para  $\lambda > 7 \mu\text{m}$ . La Tabla 2.10 incluye los valores umbrales UV e IR en distintas matrices de DW y DMO

Conviene finalmente señalar que en los monocristales de DW y DMO la presencia de radicales  $\text{OH}^\cdot$ ,<sup>113</sup> que típicamente absorben en el rango de 2.5-4  $\mu\text{m}$ , es muy limitada, por lo que no afectan a las propiedades ópticas de forma significativa.

<b>Cristal</b>	<b>NaLaW</b>	<b>NaGdW</b>	<b>NaYW</b>	<b>NaLuW</b>	<b>NaBiW</b>	<b>NaBiMo</b>
$\lambda_{\text{UV},\sigma}$ (nm)	324	315.5	327.3	303	362	414
$\lambda_{\text{UV},\pi}$ (nm)	321	314.5	327.6	304	356	404
$\lambda_{\text{IR}}$ ( $\mu\text{m}$ )	~10	~5	~6	~6	~5	~5,6
<b>Ref.</b>	22, 61	20, 22	22, 86	22, 86	22, 94	94
<b>Cristal</b>	<b>NaLaMo</b>	<b>NaGdMo</b>	<b>NaYMo</b>	<b>LiGdMo</b>	<b>LiLaMo</b>	<b>LiBiMo</b>
$\lambda_{\text{UV},\sigma}$ (nm)	370	392	357	350	394	431
$\lambda_{\text{UV},\pi}$ (nm)	370	400	358	349.5	394	418
$\lambda_{\text{IR}}$ ( $\mu\text{m}$ )						~5.6
<b>Ref.</b>	114	59	58	115	116	94
<b>Cristal</b>	<b>KGdW</b>	<b>YAG</b>	<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>LiYF<sub>4</sub></b>	<b>Cuarzo</b>	
$\lambda_{\text{UV}}$ (nm)	310(p)	250	400 (p)	180 (p)	250	
$\lambda_{\text{IR}}$ ( $\mu\text{m}$ )	5.33	5.00	5.00	6.70	2.5	
<b>Ref</b>	94				117	

**Tabla 2.10.** Valores de los bordes de absorción UV e IR en dobles wolfratos y dobles molibdatos. Se incluyen otros materiales de interés láser y el cuarzo (\* vidrio) como referencia.

**Notas:** (p)= Valor promedio en la polarización, aportado en las tablas de datos.

Las abreviaturas MTX hacen referencia a los compuestos  $\text{MT}(\text{XO}_4)_2$ .

La extensión del rango de transparencia es mayor generalmente en los DW frente a los DMO. El borde UV no disminuye de 300 nm, similar al observado en los DW monoclinicos tipo  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  e inferior al de algunos vanadatos como el  $\text{YVO}_4$  y fosfatos como el KTP ( $\lambda_{\text{UV}} \sim 350 \text{ nm}$ ), si bien claramente superior al YAG o al  $\text{LiYF}_4$ . En el extremo infrarrojo debe considerarse excesivo el valor de 10  $\mu\text{m}$  reportado para el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ; en general, la absorción infrarroja no se extiende en estos materiales más allá de las 6  $\mu\text{m}$ , superior al de muchos materiales láser, como el YAG, el  $\text{YVO}_4$  y gran parte de los vidrios, pero nuevamente en desventaja frente al  $\text{LiYF}_4$ , con unos 6.7  $\mu\text{m}$  de borde IR. En comparación con los DW y DMO ordenados, la “ventana de transparencia” es más amplia en las matrices desordenadas, debido al mayor valor del borde infrarrojo. Por ejemplo, en el  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ , el rango se extiende desde 310 nm hasta unas 5.33  $\mu\text{m}$ , y en  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ , un poco más amplio, desde 315 nm hasta 5.4  $\mu\text{m}$ .<sup>118</sup>

El borde de absorción UV de los DW reduce su valor a baja temperatura por debajo de 300 nm, por lo que el rango de transparencia se extiende aún más. Esto es beneficioso en relación al empleo de estas matrices como medios donde alojar tierras raras. En particular, esto es cierto con el Tulio, dopante sobre el que trata la tesis. Este lantánido tiene niveles de energía que llegan a los  $40000 \text{ cm}^{-1}$  (250 nm) (ver capítulo III), y por el lado infrarrojo, uno de los niveles de emisión más importante, el  $^3\text{F}_4$ , está centrado en torno a  $5500 \text{ cm}^{-1}$  (1.8  $\mu\text{m}$ ). Para identificarlos, es necesario que la absorción de la matriz no solape la absorción del dopante; por ello, se necesitan materiales con una amplia “ventana” de transparencia.

Los experimentos láser para obtener emisión en 1.95  $\mu\text{m}$  en cristales dopados con Tm comúnmente utilizan bombeo en  $\approx 800 \text{ nm}$ . Ambas longitudes de onda están claramente dentro del rango mostrado en la Tabla 2.10; por tanto, no existen pérdidas ópticas por absorción de la matriz ni para el bombeo ni para la emisión.

**B) Índice de refracción.** La parte real del índice de refracción ( $n$ ) describe la velocidad de propagación de la luz en el medio ( $v$ ) en relación a la velocidad de propagación en el vacío ( $c$ ),  $n = c/v$ .

Debido a su estructura cristalina tetragonal, los DW y DMO desordenados tienen una indicatriz uniaxial con el eje óptico paralelo al eje cristalográfico  $c$ . En consecuencia se distinguen dos variantes del índice de refracción, el **índice ordinario** ( $n_o$ ,  $E \perp c$ ) y el **índice extraordinario** ( $n_e$ ,  $E \parallel c$ ).

Los valores iniciales reportados por Kaminskii para los DW y DMO tetragonales no incluían el carácter anisotrópico y la dispersión cromática de estos materiales.<sup>119</sup> Aún hoy es frecuente encontrar en la literatura trabajos que ignoran ambas propiedades. Desde los años 1990 a la actualidad se han realizado medidas detalladas de los índices de refracción de algunos DW y DMO, si bien los datos están limitados a longitudes de onda entre 300 y 1000 nm. Hoy día, se conocen datos precisos del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>120</sup>  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>20,103</sup>  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  y  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ <sup>84,94</sup> entre otras matrices.

El rango espectral conocido, cubre la región visible y el área de emisión láser de algunos dopantes como el Yb. No obstante, y en relación al Tm, no se conocen los valores del índice de refracción para las emisiones láser infrarrojas más características de este dopante, como son las centradas en 1.5  $\mu\text{m}$  ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) y 1.95  $\mu\text{m}$  ( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ). Por este motivo durante la realización de este trabajo, se ha ampliado el rango de medida, hasta 1800 nm, y se ha medido el índice lineal para el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  en todo el rango espectral. Estos nuevos resultados se presentan en el Capítulo VI, con los parámetros recalculados para el ajuste de Sellmeier. La Tabla 2.11 incluye el valor de  $n$  para diversos DW y DMO a  $\lambda = 1000 \text{ nm}$ , y el de otros cristales láser como referencia.

<b>Cristal</b>	<b>NaLaW</b>	<b>NaGdW</b>	<b>NaYW</b>	<b>NaLuW</b>	<b>NaBiW</b>	<b>NaYMo</b>
<b>n<sub>o</sub></b>	1.913	1.947	1.942	1.967	2.154	1.984
<b>n<sub>e</sub></b>	1.911	1.948	1.944	1.963	2.094	1.986
<b>Ref</b>	120	20 , 103	21	22	94	58
<b>Cristal</b>	<b>KGdW</b>	<b>KLuW</b>	<b>KYW</b>	<b>KTP</b>	<b>LiYF<sub>4</sub></b>	<b>Cuarzo</b>
<b>n</b>	2.063(n <sub>g</sub> ) 2.012(n <sub>m</sub> ) 1.984(n <sub>p</sub> )	2.082(n <sub>g</sub> ) 2.028(n <sub>m</sub> ) 1.994(n <sub>p</sub> )	2.060(n <sub>g</sub> ) 2.020(n <sub>m</sub> ) 1.975(n <sub>p</sub> )	1.738(n <sub>x</sub> ) 1.745(n <sub>y</sub> ) 1.830(n <sub>z</sub> )	1.449(n <sub>o</sub> ) 1.471(n <sub>e</sub> )	1.45042
<b>Ref.</b>	121	67	118	122	96	
<b>Cristal</b>	<b>YAG(*)</b>	<b>YVO<sub>4</sub>(*)</b>	<b>LaF<sub>3</sub></b>	<b>Er:YAB</b>	(*).- Cristales dopados con Nd.	
<b>n</b>	~1.82	1.9573(n <sub>o</sub> ) 2.1652(n <sub>e</sub> )	1.58	1.763 (n <sub>o</sub> ) 1.692 (n <sub>e</sub> )		
<b>Ref.</b>	123	123	92	124		

**Tabla 2.11.** Índice de refracción de algunos cristales láser a  $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$ . **Notas:** Para los DW y DMo, la abreviatura MTX indica MT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Los DW y DMo son materiales con índice de refracción elevado, superior a 1.90 a  $\lambda=1000 \text{ nm}$  en todas las matrices consideradas. En comparación con otros cristales láser, es superior al que presentan un gran número de compuestos entre los que destacan granates (YAG), fluoruros (LaF<sub>3</sub>) o fosfatos (KTP) entre otros. Dentro de los propios wolframatos de Sodio hay grandes diferencias entre el compuesto de mayor índice de refracción, NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y el de menor, NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

La anisotropía observada es variable con cada matriz de los DW de Sodio. Hasta los 1000 nm, materiales como el NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, el NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> o el NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, presentan una pequeña birrefringencia ( $|n_e - n_o| \leq 0.01$ ), que aumenta en los otros 3 compuestos, dándose la mayor diferencia en el NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, donde  $|n_e - n_o| \sim 0.05$  en 1000 nm. Los 6 compuestos se clasifican en uniaxiales positivos ( $n_e > n_o$ ), como el NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> o el NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y uniaxiales negativos ( $n_e < n_o$ ) como el NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> o el NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. El NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cambia de positivo a negativo en torno a 546 nm, y el NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, pese a ser positivo en gran parte del rango, presenta puntos isotrópicos en los que la diferencia de índices es nula (ver capítulo VI de resultados experimentales).

Entre las aplicaciones que pueden encontrarse en relación al índice de refracción y debido al elevado valor de  $n$ , está el diseño de guías de ondas con DW y DMo desordenados, aplicando métodos como la implantación iónica<sup>125</sup> o el crecimiento por epitaxia en fase líquida, empleado con éxito en los DW de Potasio ordenados.<sup>25, 126</sup> A este respecto hay que señalar que la alta miscibilidad de estos compuestos permite controlar simultáneamente y de manera independiente el parámetro de red y el índice de refracción, por lo que es previsible alcanzar una gran calidad cristalina.

Diversas perturbaciones externas modifican el índice de refracción. Entre las más importantes se cuentan las modificaciones electro-ópticas Pockels y Kerr inducidas por campos eléctricos, el efecto Faraday inducido por campos magnéticos, los efectos elasto-ópticos asociados a la presencia de tensiones mecánicas o las variaciones del índice de refracción debidas a gradientes térmicos. Las modificaciones de  $n$  inducidas por el campo electromagnético de la luz son de particular importancia en los láseres de femtosegundos ya que dan lugar a la denominada “modulación *Kerr lens*”.

En este último caso, el índice de refracción puede escribirse como  $n = n_1 + n_2 I$ , siendo  $n_1$  y  $n_2$  sus partes lineal y no lineal, e  $I$  la intensidad de la luz. Para cristales láser, el valor de  $n_2$  se sitúa en el rango  $10^{-16}$ -  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>W<sup>-1</sup>.

Para la determinación experimental de  $n_2$  se han empleado múltiples técnicas, tales como interferometría no lineal o medidas de distorsión del haz. Se trata de métodos de alta sensibilidad, pero que precisan de un complejo dispositivo experimental. Hacia 1989, M. Sheik-Bahae publicó los fundamentos del método **Z-scan**,<sup>127</sup> que con los años se ha convertido por su sencillez en el más utilizado, aplicándose en multitud de materiales, como BaF<sub>2</sub>, KTiOPO<sub>4</sub>,<sup>128</sup> LiNbO<sub>3</sub> y KDP<sup>129</sup> entre otros.

En relación a los DW y DMO, los primeros trabajos datan del año 2000, y estaban centrados exclusivamente en matrices ordenadas tales como KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.<sup>130,131,132,133</sup> En 2008, y en el transcurso de la preparación de su tesis, el doctor García-Cortés determinó y publicó los resultados sobre el índice de refracción no lineal  $n_2$  en DW y DMO desordenados.<sup>86,134</sup> A este trabajo siguió un artículo con los resultados para el conjunto de matrices ordenadas con Potasio.<sup>135</sup>

El método Z-scan emplea un montaje experimental relativamente sencillo. Un haz láser es focalizado con ayuda de una lente y, tras pasar por la muestra, es recogido en una abertura. En función de la posición de la muestra, y por efecto Kerr, la potencia transmitida que se recoge tras la abertura cambia. La Figura 2.5 muestra algunos ejemplos de estas medidas para matrices de dobles wolfratos desordenados. Si la máxima potencia se recoge con la muestra por detrás del foco, se tiene un material con  $n_2 < 0$ , y  $n_2 > 0$  en caso de que el máximo se registre con la muestra por delante del foco.

Para cuantificar  $n_2$ , hay que tener en cuenta que los efectos no lineales producen un cambio en la fase de la radiación incidente, que en la posición del foco está dado por:

$$\Delta\phi_0(t) = \left(2\pi/\lambda\right) L n_2 I_0(t) \quad (2.5)$$

Expresando el cambio de fase en función de la distancia pico-valle  $\Delta T_{pv}$ , y considerando la corrección para un haz gaussiano, puede despejarse  $n_2$  de la ecuación 2.5.

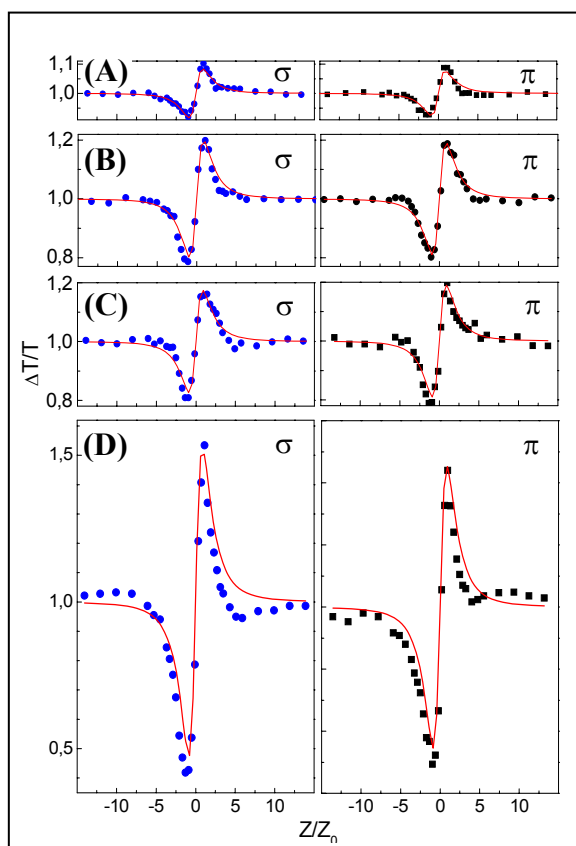
$$n_2 = \sqrt{2} \left(\lambda/2\pi\right) \frac{\Delta T_{pv}}{0.406 I_0 L (1-S)^{0.25}} \quad (2.6)$$

donde  $L$  es el espesor de la muestra,  $\lambda$  la longitud de onda del láser y  $S$  la transmitancia de la apertura lineal.

La Tabla 2.12 contiene los resultados del cálculo de  $n_2$  para distintos materiales. Todos los DW considerados presentan un valor significativo del índice no lineal. Entre los DW de Sodio, este valor supera en las matrices con menor radio iónico del catión trivalente, r<sub>T</sub> (Y, Lu) a sus equivalentes ordenados de Potasio; mientras que en los casos con r<sub>T</sub> mayor (La, Gd)  $n_2$  puede ser más bajo que en los cristales KT(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. En todos los casos analizados, los DW y DMO en sus distintas composiciones presentan valores superiores de  $n_2$  en comparación a otras matrices láser, como el YAG o el Ti-Zafiro.

Es notable el hecho de que salvo en NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, la anisotropía en la medida del índice no lineal es mayor en las matrices ordenadas; teniendo en cuenta la incertidumbre experimental de este método (~20%, Ref. 134), no existen diferencias prácticas debidas a la polarización en DW de Sodio.

Independientemente de las consideraciones sobre la anisotropía, el hecho más significativo está relacionado con el elevado valor de  $n_2$  observado en  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ , con diferencias de más de  $4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$  en relación a otras matrices de la misma familia. Para explicar este hecho, se ha empleado como hipótesis, la existencia de efectos estereoelectrónicos introducidos por el par no enlazado  $6s^2$  del catión  $\text{Bi}^{3+}$  en la primera esfera del coordinación, los cuales serían responsables de esta elevada no linealidad.



**Figura 2.5.** Resultados experimentales del método Z-scan (puntos) y ajuste teórico (línea continua) en cristales de (A)  $\text{NaLaW:Tm}$ , (B)  $\text{NaYMo:Yb}$ , (C)  $\text{NaLuW}$  y (D)  $\text{NaBiW}$

Material	$\lambda$ (nm)	$n_2 (\times 10^{-16})$ ( $\text{cm}^2/\text{W}$ )	Ref.
$\text{NaLaW:Nd}$	850	15( $\sigma$ ),13( $\pi$ )	86, 134
$\text{NaLaW:Tm}$	850	16( $\sigma$ ),16( $\pi$ )	
$\text{NaGdW:Yb}$	820	17( $\sigma$ ),17( $\pi$ )	
$\text{NaYW:Yb}$	820	35( $\sigma$ ),30( $\pi$ )	
$\text{NaYMo:Yb}$	820	34( $\sigma$ ),33( $\pi$ )	
$\text{NaLuW}$	820	23( $\sigma$ ),28( $\pi$ )	
$\text{NaBiW}$	820	68( $\sigma$ ),58( $\pi$ )	135
$\text{KGdW}$	819	25( $n_m$ ),15( $n_p$ )	
$\text{KGdW:Yb}$	819	26( $n_m$ ),17( $n_p$ )	
$\text{KYW}$	819	24( $n_m$ ),15( $n_p$ )	
$\text{KYW:Yb}$	819	19( $n_m$ ),15( $n_p$ )	
$\text{KLuW}$	819	23( $n_m$ ),17( $n_p$ )	
$\text{KLuW:Yb}$	819	22( $n_m$ ),19( $n_p$ )	136
YAG	1064-1071	6.2	
Ti-Zafiro	1064	3.1	137
$\text{YVO}_4:\text{Yb}$	1080	19( $\sigma$ ),15( $\pi$ )	137
$\text{LiNbO}_3$	1064	5.5	129
$\text{KTiOPO}_4$	780	12( $//a$ ),9,4( $//b$ )	128
Cuarzo (vd)	1064	2,1	138

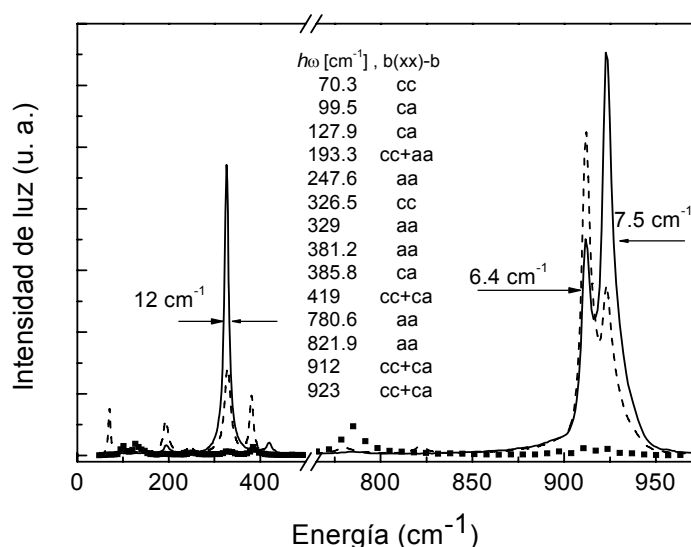
**Tabla 2.12 .** Índice de refracción no lineal en DW y DMo tetragonales  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ , comparado con datos de DW de potasio y otros materiales fotónicos. (Cuarzo (vd) = vidrio.)

Los efectos no lineales tales como el índice de refracción no lineal  $n_2$  han encontrado una aplicación avanzada en la operación láser mediante bloqueo pasivo de modos por efecto Kerr, recogida en la literatura con sus siglas en inglés, KLM (Kerr lens mode-locking). En base al efecto Kerr, el medio activo se convierte en un absorbente saturable, que puede generar con eficiencia emisión en régimen pulsado mediante bloqueo pasivo de modos. Esta tecnología es una alternativa aceptable al empleo de absorbentes saturables a base de espejos semiconductores (SESAM) para generar pulsos láser ultracortos.

En relación a los dobles wolfratos, la aplicación de la técnica KLM se ha utilizado con éxito en diversas matrices, tales como  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}$  (1,7 ps; Ref. 139) o  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}$  (71 fs; Ref. 140). No hay sin embargo resultados en matrices desordenadas, por lo que visto el elevado valor de  $n_2$  podría ser una aplicación interesante en el futuro.

**C) Espectros Raman en DW y DMO.** El análisis de la dispersión de la luz por la materia aporta información química y estructural del compuesto estudiado. Generalmente, la mayor parte de la radiación que incide sobre la materia es dispersada, a igual frecuencia que la luz incidente; es lo que se conoce como efecto Rayleigh. Sin embargo, una pequeña porción de la luz dispersada, presenta frecuencias diferentes, resultado de la interacción con la materia. Estos fenómenos se conocen como **efectos Raman y Brillouin**. El primero es de mayor interés en espectroscopia ya que resulta de la interacción con fonones de alta energía,  $E > 100 \text{ cm}^{-1}$  implicados en fenómenos de relajación electrónica no radiativa. Estos fenómenos son responsables de pérdidas ópticas significativas, por lo que su evaluación es de gran importancia para las aplicaciones fotónicas de los materiales.

En función de que los fotones observados tengan menor o mayor energía que los fotones incidentes, se distingue entre dispersión Stokes en el primer caso y anti-Stokes en el segundo. Éste último es de mucha menor intensidad que el primero, por lo que se omite en los espectros. El efecto Raman aporta información muy valiosa sobre las especies en la muestra, los enlaces atómicos y otras propiedades cristalográficas. Desde el punto de vista fotónico, es representativo de la energía de los fonones en la matriz, y se emplea en el diseño de láseres con desplazamiento de frecuencia.



**Figura 2.6.** Espectro Raman espontáneo a 300 K de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  tetragonal ( $a=b$ ). Espectro  $b(cc)b$  (línea continua), espectro  $b(aa)b$  (línea discontinua) y espectro  $b(ca)b$  (puntos).

En DW y DMO, los espectros Raman siguen un patrón común como el mostrado en la Figura 2.6. Las medidas se denotan en base a la llamada notación de Porto, en la forma  $A(BC)D$ , que recoge las direcciones de incidencia y dispersión de la radiación ( $A$  y  $D$ ), y el estado de polarización de la luz, antes y después de ser dispersada ( $B$  y  $C$ ). La Tabla 2.13 incluye las energías de los fonones Raman observados para distintos monocristales de DW desordenados, junto con el tiempo de desfase, definido como  $T_R = (\pi c \Delta\Omega_R)^{-1}$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, y  $\Delta\Omega_R$  la anchura a mitad de altura de las bandas Raman.

Cristal Energía (cm <sup>-1</sup> ) / notación Porto	NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		NaBi(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	70.3	b(aa)b <sup>-</sup>	76	b(aa)b <sup>-</sup>	83.2	b(aa)b <sup>-</sup>	67	a(ba)b + a(ca)b	67	a(cc)a <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
	99.5	b(ca)b <sup>-</sup>	110	b(ac)b <sup>-</sup>	118.8	b(aa)b <sup>-</sup>	84	a(ba)b + a(ca)b + a(bc)b	69	c(ab)c <sup>-</sup>
	127.9	b(ca)b <sup>-</sup>	205	b(aa)b <sup>-</sup>	142.3	b(aa)b <sup>-</sup>	123	a(ca)b + a(bc)b	113	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
	193.3	b(aa)b <sup>-</sup> + b(cc)b <sup>-</sup>	207	b(ac)b <sup>-</sup>	213.9	b(aa)b <sup>-</sup>	175	a(ca)b + a(bc)b	195	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
	247.6	b(aa)b <sup>-</sup>	275	b(ac)b <sup>-</sup>	314	b(aa)b <sup>-</sup>	216	a(ba)b + a(ca)b	329	a(cc)a <sup>-</sup>
	326.5	b(cc)b <sup>-</sup>	327	b(ac)b <sup>-</sup>	333.2	b(cc)b <sup>-</sup>	224	a(cc)b	330	b(ac)b <sup>-</sup>
	329	b(aa)b <sup>-</sup>	328	b(aa)b <sup>-</sup> + b(cc)b <sup>-</sup>	417	b(aa)b <sup>-</sup>	335	a(cc)b + a(ca)b + a(bc)b	332	c(ab)c <sup>-</sup>
	381.2	b(aa)b <sup>-</sup>	345	b(aa)b <sup>-</sup>	915.2	b(aa)b <sup>-</sup> + b(cc)b <sup>-</sup>	339	a(ba)b	388	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup>
	385.8	b(ca)b <sup>-</sup>	401	b(aa)b <sup>-</sup>			411	a(ca)b + a(bc)b	389	b(ac)b <sup>-</sup>
	419	b(cc)b <sup>-</sup>	405	b(ac)b <sup>-</sup>			416	a(ba)b	415	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
	780.6	b(aa)b <sup>-</sup>	425	b(cc)b <sup>-</sup>			807	a(ca)b + a(bc)b	766	b(ac)b <sup>-</sup>
	785.1	b(ca)b <sup>-</sup>	778	b(aa)b <sup>-</sup>			811	a(ba)b	772	c(ab)c <sup>-</sup>
	821.9	b(aa)b <sup>-</sup>	796	b(ac)b <sup>-</sup>			919	a(cc)b + a(ba)b + a(ca)b + a(bc)b	808 - 810	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
	912	b(aa)b <sup>-</sup> + b(cc)b <sup>-</sup>	811	b(aa)b <sup>-</sup>					877 - 878	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
	923	b(aa)b <sup>-</sup> + b(cc)b <sup>-</sup>	915	b(aa)b <sup>-</sup> + b(cc)b <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>					928	a(cc)a <sup>-</sup> + c(ab)c <sup>-</sup> + b(ac)b <sup>-</sup>
$\Delta\Omega_R$ (cm <sup>-1</sup> )	7.5		20		16			13		
T <sub>R</sub> (ps)	1.4		0.53		0.6			0.8		
Ref.	141		142		22			89		143

 Tabla 2.13. Energía de los fonones Raman, anchura para el fonón de mayor energía  $\Delta\Omega_R$  y tiempo de desfase  $T_R$  en monocristales NaT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Como se puede apreciar en la Tabla 2.13, aún existiendo diferencias entre las distintas matrices, el patrón es muy similar. Existe una frecuencia elevada, situada en unos  $900\text{ cm}^{-1}$ , que se suele tomar como referencia. Los mayores valores de las frecuencias, en el rango entre  $300$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con las vibraciones de los grupos  $(\text{WO}_4)^{2-}$  o  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ ; la de mayor valor se asocia a la frecuencia de vibración de primer orden, comúnmente denotada como  $\nu_1$ . Las traslaciones del mismo radical aparecen a bajas frecuencias, menos de  $100\text{ cm}^{-1}$ .

El efecto del Sodio es de tipo traslacional, y se identifica con frecuencias en torno a  $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ . Algo similar ocurre con el catión trivalente, aunque el valor de la frecuencia es en este caso algo menor,  $175\text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $171\text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ .

La anchura de las bandas Raman varía según el compuesto considerado. Con excepción del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , la matriz donde también se alcanza una mayor resolución espectral, el tiempo de defase es inferior a  $1\text{ ps}$ . Esto indica que los monocristales de DW y DMO desordenados pueden ser bombeados en régimen de picosegundos, para obtener un desplazamiento en la longitud de onda láser, en base al efecto SRS. Ésta es una ventaja con respecto a las matrices ordenadas, en donde  $T_R$  es unas 3-4 veces mayor, u otros wolfratos con la estructura scheelita, de la forma  $\text{MWO}_4$ , para los que el tiempo de desfase es aún más grande.



## 2.5. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> L. G. Van Uitert, R. R. Soden. "Single crystal tungstates for resonance and emission studies". *Journal of Applied Physics* 31(2), 328-330, 1960.
- <sup>2</sup> L. F. Johnson, G. D. Boyd, K. Nassau, R. R. Soden. "Continuous operation of a solid-state optical maser". *Physical Review* 126(4), 1406-1415, 1962.
- <sup>3</sup> L. G. Van Uitert, R. R. Soden. "Enhancement of  $\text{Eu}^{3+}$  emission by  $\text{Tb}^{3+}$ ". *The Journal of Chemical Physics* 36(5), 1289-1293, 1962.
- <sup>4</sup> L. G. Van Uitert, R. R. Soden, R. C. Linares. "Enhancement of rare-earth ion fluorescence by lattice processes in oxides". *The Journal of Chemical Physics* 36(7), 1793-1796, 1962.
- <sup>5</sup> G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh. "Laser oscillation at 1.06  $\mu\text{m}$  in the series  $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ ". *Applied Physics Letters* 4(10), 173-175, 1964.
- <sup>6</sup> A. A. Kaminskii, P. V. Klevtsov, L. Li, A. A. Pavlyuk. "Laser  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  and  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  transitions in  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 8(5), 457-459, 1972.
- <sup>7</sup> A. A. Kaminskii, A. A. Pavlyuk, N. R. Agamalyan, L. I. Bobovich, A. V. Lukin, W. Lyubchenko. "Stimulated - emission by  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2\text{-Er}^{3+}$  crystals at room temperature". *Inorganic Materials* 15(8), 1182-1183, 1979. Traducción de: *Neorganicheskie Materialy* 15, 1496, 1979.
- <sup>8</sup> A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, L. Li. "Investigation of stimulated emission in the  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  transition of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in crystals (III)". *Physica Status Solidi A* 15(2), K141-K144, 1973.
- <sup>9</sup> A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov. "Investigation of the stimulated emission due to  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  transition of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in crystals (IV)". *Soviet Journal of Quantum Electronics* 3(3), 248-249, 1973.
- <sup>10</sup> A. A. Kaminskii, A. Kholov, P. V. Klevtsov, S. Kh. Khafizov. "Spectroscopy and stimulated emission of  $\text{Nd}^{3+}$  - doped tetragonal  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  disordered crystals". *Physica Status Solidi A* 114(2), 713-719, 1989.
- <sup>11</sup> N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, C. Wyan. "Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Applied Physics B* 63(6), 593-598, 1996.
- <sup>12</sup> A. V. Gulin, V. A. Pashkov, N. S. Ustimenko. "SRS lasers with self-conversion of radiation frequency based on  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$  crystals". *Proceedings of SPIE. Laser Optics 2000: Solid State Lasers* 4350, 36-38, 2001.
- <sup>13</sup> M. C. Pujol, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, C. Zaldo, F. Díaz, M. Aguiló. "Structural study of monoclinic  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  and effects of lanthanide substitution." *Journal of Applied Crystallography* 34, 1-6, 2001.
- <sup>14</sup> L. Macalik, P. J. Dereń, J. Hanuza, W. Stręk, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin. "Effect of random distribution and molecular interactions on optical properties of  $\text{Er}^{3+}$  dopant in  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  and  $\text{Ho}^{3+}$  in  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ ". *Journal of Molecular Structure* 450(1-3), 179-192, 1998.
- <sup>15</sup> L. Macalik, J. Hanuza, A. A. Kaminskii. "Polarized infrared and Raman Spectra of  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  and their interpretation based on normal coordinate analysis". *Journal of Raman Spectroscopy* 33(2), 92-103, 2002.
- <sup>16</sup> V. Petrov, F. Güell, J. Massons, J. Gavalda, R. M. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner. "Efficient tunable laser operation of  $\text{Tm}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  in the continuous-wave regime at room temperature". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 40(9), 1244-1252, 2004.
- <sup>17</sup> U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov, M. Zorn, G. Elbert, M. Weyers, X. Mateos, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz. "Passively mode-locked  $\text{Yb}:\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  oscillators". *Optics Express* 13(9), 3465-3470, 2005.
- <sup>18</sup> A. E. Troshin, V. E. Kisel, A. S. Yasukevich, N. V. Kuleshov, A. A. Pavlyuk, E. B. Dunina, A. A. Kornienko. "Spectroscopy and laser properties of  $\text{Tm}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  crystal". *Applied Physics B* 86(2), 287-292, 2007.
- <sup>19</sup> S. Rivier, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Cascales, C. Zaldo, M. Zorn, M. Weyers. "Sub-80 fs pulses from a mode-locked  $\text{Yb}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *CLEO Europe 2005* 359, 2005.
- <sup>20</sup> C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov. "Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Physical Review B* 74(17), 174114\_1-15, 2006.
- <sup>21</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner, V. Petrov. "Spectroscopy and lasing of  $\text{Yb}$ -doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ : Tunable and femtosecond mode-locked laser operation". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(9), 758-764, 2007.
- <sup>22</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle. "Tunable continuous wave and femtosecond mode-locked  $\text{Yb}^{3+}$  laser operation in  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ ". *Journal of Applied Physics* 101(6), 063110\_1-7, 2007.

- <sup>23</sup> A. Aznar, O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz. "Liquid Phase Epitaxy Crystal Growth of Monoclinic  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  Layers". *Crystal Growth & Design* 6(8), 1781-1787, 2006.
- <sup>24</sup> Y. E. Romanyuk, I. Utke, D. Ehrentauf, V. Apostolopoulos, M. Pollnau, S. García-Revilla, R. Valiente. "Low-temperature liquid-phase epitaxy and optical waveguiding of rare-earth-ion-doped  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  thin layers". *Journal of Crystal Growth* 269, 377-384, 2004.
- <sup>25</sup> S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner, Y. E. Romanyuk, C. N. Borca, F. Gardillou, M. Pollnau. "Tm:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> waveguide laser". *Optics Express* 15(9), 5885-5892, 2007.
- <sup>26</sup> U. Griebner, S. Rivier, J. Liu, M. Rico, R. Grunwald, V. Petrov, X. Mateos, A. Aznar, J. Massons, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz. "Laser operation of bulk crystals and epitaxially grown composites of Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *ASSP Proceedings* 162, 2005.
- <sup>27</sup> S. Erhard, J. Gao, A. Giesen, K. Contag, A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov, J. Aus der Au, G. J. Spühler, F. Brunner, R. Paschotta, U. Keller. "High power Yb:KGdW and Yb:KYW thin disk laser operation". *CLEO USA Proceedings CWF2*, 333-334, 2001.
- <sup>28</sup> P. A. Atanasov, A. Perea, M. Jiménez de Castro, J. A. Chaos, J. Gonzalo, C. N. Afonso, J. Perrière. "Luminescence properties of thin films prepared by laser ablation of Nd-doped potassium gadolinium tungstate". *Applied Physics A* 74(1), 109-113, 2002.
- <sup>29</sup> M. Jelinek, J. Lančok, M. Pavelka, P. A. Atanasov, A. Macková, F. Flory, C. Garapon. "Optical and waveguiding properties of Nd:KGW films grown by pulsed laser deposition". *Applied Physics A* 74(4), 481-485, 2002.
- <sup>30</sup> F. Chen, H. Hu, K. M. Wang, F. Lu, B. R. Shi, F. X. Wang, Z. X. Cheng, H. C. Chen, D. Y. Shen. "Refractive index profiles of ion implanted waveguides in thulium sodium yttrium tungstate". *Optics Communications* 200(1-6), 179-185, 2001.
- <sup>31</sup> K. Takaichi, H. Yagi, J. Lu, A. Shirakawa, K. Ueda, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii. "Yb<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics – a new solid-state laser material". *Physica Status Solidi A* 200(1), R5-R7, 2003.
- <sup>32</sup> K. Takaichi, H. Yagi, A. Shirakawa, K. Ueda, S. Hosokawa, T. Yanagitani, A. A. Kaminskii. "Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> ceramics – a novel gain material for high-power solid-state lasers". *Physica Status Solidi A* 202(1), R1-R3, 2005.
- <sup>33</sup> F. Wang, X. Fan, D. Pi, Z. Wang, M. Wang. "Hydrothermal synthesis and luminescence behaviour of rare-earth-doped NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> powders". *Journal of Solid-State Chemistry* 178(3), 825-830, 2005.
- <sup>34</sup> N. Xue, X. Fan, Z. Wang, M. Wang. "Synthesis process and luminescence properties of Ln<sup>3+</sup> doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanoparticles". *Materials Letters* 61(7), 1576-1579, 2007.
- <sup>35</sup> M. Galcerán, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz. "Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd and Yb)". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 42(1), 79-88, 2007.
- <sup>36</sup> A. A. Maier, M. V. Promotorov, V. A. Balashov. "Double molybdates and tungstates of the rare earth and alkali metals". *Russian Chemical Reviews* 42(10), 822-833, 1973.
- <sup>37</sup> V. Volkov, C. Zaldo. "Czochralski pulling of scheelite-type NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Journal of Crystal Growth* 206(1-2), 60-64, 1999.
- <sup>38</sup> M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo. "Growth and spectroscopic investigation of ytterbium-doped NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Journal of Crystal Growth* 275(1-2), e819-e825, 2005.
- <sup>39</sup> L. Macalik. "Comparison of the spectroscopy and crystallographic data of Tm<sup>3+</sup> in the different hosts: KLn(MO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> where Ln = Y, La, Lu and M = Mo, W". *Journal of Alloys and Compounds* 341(1-2), 226-232, 2002.
- <sup>40</sup> H. Shi, D. Shen, H. Zhang, J. Chen, G. Ren. "Growth and properties of Gd:NBW crystal". *Journal of Crystal Growth* 245(1-2), 73-76, 2002.
- <sup>41</sup> G. Métrat, N. Muhlstein, A. Brenier, G. Boulon. "Growth by the induced nucleated floating crystal (INFC) method and spectroscopic properties of KY<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser materials". *Optical Materials* 8(1-2), 75-82, 1997.
- <sup>42</sup> M. C. Pujol, R. Solé, Jna. Gavalda, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, C. Zaldo. "Growth and ultraviolet optical properties of KGd<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Journal of Materials Research* 14(9), 3739-3745, 1999.
- <sup>43</sup> K. Byrappa, A. Jain. "Hydrothermal growth and characterization of NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals". *Journal of Materials Research* 11(11), 2869-2875, 1996.
- <sup>44</sup> J. Liao, B. Qiu, H. Lai. "Synthesis and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>:NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> novel green phosphors". *Journal of Luminescence* 129(7), 668-671, 2009.
- <sup>45</sup> M. Galcerán, M. C. Pujol, C. Méndez, A. García, P. Moreno, L. Roso, M. Aguiló, F. Díaz. "Synthesis of monoclinic KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanocrystals by two preparation methods". *Journal of Nanoparticle Research* 11(3), 717-724, 2008.

- <sup>46</sup> P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova. "Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition  $M^+R^{3+}(EO_4)_2$ ". *Journal of Structural Chemistry* 18(3), 339-355, 1977. Traducido de: *Zhurnal Strukturnoi Khimii* 18(3), 419-439, 1977.
- <sup>47</sup> L. G. Van Uitert. "Factors controlling the intensity of emission of  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  in Scheelites". *The Journal of Chemical Physics* 37(5), 981-985, 1962.
- <sup>48</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. "Preparation and polymorphism of crystals of rare earth and yttrium lithium tungstates". *Soviet Physics - Crystallography* 15(1), 44-47, 1970. Traducido de: *Kristallografiya* 15(1), 57-61, 1970.
- <sup>49</sup> L. Yu. Kharchenko, P. V. Klevtsov. "Hydrothermal synthesis of some double lithium-rare earth tungstate crystals". *Soviet Physics - Crystallography* 12(6), 965-966, 1968. Traducido de: *Kristallografiya* 12(6), 1097-1098, 1967.
- <sup>50</sup> R. F. Klevtsova, L. Yu. Kharchenko, S. V. Borisov, V. A. Efremov, P. V. Klevtsov. "Triclinic modification of lithium-rare earth tungstates  $LiLn(WO_4)_2$ , where Ln is La-Sm". *Soviet Physics - Crystallography* 24(3), 258-263, 1979. Traducido de: *Kristallografiya* 24, 446-454, 1979.
- <sup>51</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. "Synthesis of double lithium molybdates of rare earths and yttrium". *Inorganic Materials* 5(10), 1571-1572, 1969. Traducido de: *Neorganicheskie Materialy* 5(10), 1842-1843, 1969.
- <sup>52</sup> P. V. Klevtsov, V. I. Protasova, L. Yu. Kharchenko, R. F. Klevtsova. "Hidrothermal synthesis of a new crystalline modification of lithium lanthanum molybdate,  $\alpha$ - $LiLa(MoO_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 18(4), 523-524, 1974. Traducido de: *Kristallografiya* 18, 833-835, 1973.
- <sup>53</sup> A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, C. Coya, A. Kling, L. C. Alves. "Optical spectroscopy of  $Pr^{3+}$  in  $M^+Bi(XO_4)_2$ ,  $M^+ = Li$  or  $Na$  and  $X = W$  or  $Mo$ , locally disordered single crystals". *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(12), 2139-2160, 2004.
- <sup>54</sup> X. Huang, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. "Growth and spectral characteristics of  $Yb^{3+}$  - doped  $LiLa(MoO_4)_2$ ". *Journal of Crystal Growth* 306(1), 208-211, 2007.
- <sup>55</sup> X. Huang, Z. Hu, Z. Lin, G. Wang. "Growth and up-conversion of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  - codoped  $LiGd(MoO_4)_2$  crystal". *Journal of Crystal Growth* 276(1-2), 177-181, 2005.
- <sup>56</sup> E. Ya. Rode, V. N. Karpov, M. M. Ivanova. "Influence of the Rare-earth Ion on the phase formed in the  $Na_2WO_4 - R_2(WO_4)_3$  systems. (where R is a rare-earth element)". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 16(6), 905-908, 1971.
- <sup>57</sup> H. Shi, D. Shen, G. Ren, H. Zhang, B. Gong, Q. Deng. "Growth of  $NaBi(WO_4)_2$  crystal by modified-Bridgman method". *Journal of Crystal Growth* 240(3-4), 459-462, 2002.
- <sup>58</sup> A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo. "Continuous-wave tunable and femtosecond mode-locked laser operation of  $Yb:NaY(MoO_4)_2$ ". *Journal of the Optical Society of America B* 25(8), 1341-1349, 2008.
- <sup>59</sup> X. Li, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. "Growth, thermal and spectral properties of  $Nd^{3+}$  - doped  $NaGd(MoO_4)_2$  crystal". *Journal of Crystal Growth* 290(2), 670-673, 2006.
- <sup>60</sup> M. V. Mokhosoev, V. I. Krivobok, S. M. Aleikina, N. S. Zhigulina, N. G. Bisel. "Double Tungstates and Molybdates of Sodium and Yttrium, Lanthanum, and the Lanthanides". *Inorganic Materials* 3, 1444-1447, 1967. Traducción de: *Neorganicheskie Materialy* 3(9), 1657-1660, 1967.
- <sup>61</sup> A. R. Gizhinskii, I. A. Bryzgalov, I. A. Gribina. "Optical characteristics of single crystals of Na-La and Na-Y tungstates". *Inorganic Materials* 8, 1957-1958, 1972. Traducido de: *Neorganicheskie Materialy* 8(12), 2219-2220, 1972.
- <sup>62</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. "Synthesis and X-ray and thermal studies of potassium rare-earth tungstates,  $KLn(WO_4)_2$ , Ln = rare-earth element". *Soviet Physics - Doklady* 14(3), 185-187, 1969. Traducido de: *Doklady Akademii Nauk* 185(3), 571-574, 1969.
- <sup>63</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva, A. A. Pavlyuk. "Polymorphism and crystallization of the potassium-rare earth molybdates  $KLn(MoO_4)_2$  (Ln = La, Ce, Pr, and Nd)". *Soviet Physics - Crystallography* 20(6), 736-738, 1976. Traducido de: *Kristallografiya* 20, 1216-1220, 1975.
- <sup>64</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. "Crystal forms of the double molybdates of potassium with samarium, europium, and gadolinium  $KLn(MoO_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 21(2), 170-173, 1976. Traducido de: *Kristallografiya* 21, 316-321, 1976.
- <sup>65</sup> S. V. Borisov, R. F. Klevtsova. "Crystal structure of  $KY(WO_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 13(3), 420-421, 1968. Traducido de: *Kristallografiya* 13, 517-519, 1968.
- <sup>66</sup> R. F. Klevtsova, L. P. Kozeeva, P. V. Klevtsov. "Preparation and structure of  $KEu(MoO_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 19(1), 50-53, 1974. Traducido de: *Kristallografiya* 19, 89-94, 1974.
- <sup>67</sup> M. C. Pujol, X. Mateos, A. Aznar, X. Solans, S. Suriñach, J. Massons, F. Díaz, M. Aguiló. "Structural redetermination, thermal expansion and refractive indices of  $KLu(WO_4)_2$ ". *Journal of Applied Crystallography* 39, 230-236, 2006.

- <sup>68</sup> P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov, X. Mateos, M. A. Bursukova, M. C. Pujol, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Güell, J. Massons, T. Kirilov, F. Díaz. "Laser operation of the new stoichiometric crystal  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ ". *Applied Physics B* 74(2), 185-189, 2002.
- <sup>69</sup> Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Q. Tan, Z. Luo, Y. Huang. "Polarized spectral characteristics of  $\text{Nd}^{3+}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  crystal with perfect cleavage planes: a promising microchip gain medium". *Journal of the Optical Society of America B* 24(3), 496-503, 2007.
- <sup>70</sup> A. A. Kaminskii, H. R. Verdun. "New high power, high efficient quasi-CW and CW single-mode  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$  laser end-pumped by a GaAlAs laser-diode array". *Physica Status Solidi A* 138(1), K49-K53, 1993.
- <sup>71</sup> R. F. Klevtsova, L. P. Solov'eva, V. A. Vinokurov. "Crystal structure and polymorphism of rubidium-bismuth molybdate,  $\text{RbBi}(\text{MoO}_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 20(2), 164-167, 1975. Traducido de: *Kristallografiya* 20, 270-275, 1975.
- <sup>72</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva, R. F. Klevtsova. "Synthesis and polymorphism of crystals of rubidium-lanthanum tungstate,  $\text{RbLa}(\text{WO}_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 21(1), 54-58, 1976. Traducido de: *Kristallografiya* 21, 106-112, 1976.
- <sup>73</sup> V. A. Vinokurov, P. V. Klevtsov. "Polymorphism and crystallization of binary cesium-rare earth molybdates  $\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$ ". *Soviet Physics - Crystallography* 17(1), 102-106, 1972. Traducido de: *Kristallografiya* 17, 127-133, 1972.
- <sup>74</sup> C. C. Torardi, C. Page, L. H. Brixner, G. Blasse, G. J. Dirksen. "Structure and luminescence of some  $\text{CsLnW}_2\text{O}_8$  compounds". *Journal of Solid State Chemistry* 69(1), 171-178, 1987.
- <sup>75</sup> F. Shi, J. Meng, Y. Ren, Q. Su. "Structure and luminescence properties of some new  $\text{AgLaW}_2\text{O}_8$  compounds". *Journal of Materials Chemistry* 7(5), 773-776, 1997.
- <sup>76</sup> F. Shi, J. Meng, Y. Ren. "Structure and luminescent properties of three new silver lanthanide molybdates". *Journal of Solid State Chemistry* 121(1), 236-239, 1996.
- <sup>77</sup> C. Colón, A. Alonso-Medina, F. Fernández, R. Sáez-Puche, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo. "Correlation between polymorphism and optical bandwidths in  $\text{AgNd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Chemistry of Materials* 17(26), 6635-6643, 2005.
- <sup>78</sup> W. Nie, A. Monteil, G. Boulon. "Spectroscopy of multisites  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  in yttrium aluminium garnet". *Optical and Quantum Electronics* 22(1), S227-S245, 1990.
- <sup>79</sup> P. Camy, J. L. Doualan, S. Renard, A. Braud, V. Ménard, R. Moncorgé. " $\text{Tm}^{3+}:\text{CaF}_2$  for 1,9  $\mu\text{m}$  laser operation". *Optics Communications* 236(4-6), 395-402, 2004.
- <sup>80</sup> G. Dominiak-Dzik, A. Pajczkowska, S. Gołab, M. Baba, W. Ryba-Romanowski, Sarjono. "Spectroscopic investigation of a  $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{GdCOB}$ ) single crystal doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ". *Journal of Alloys and Compounds* 341(1-2), 144-149, 2002.
- <sup>81</sup> R. G. Dickinson. "The crystal structures of wulfenite and scheelite". *Journal of the American Chemical Society* 42(1), 85-93, 1920.
- <sup>82</sup> P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, F. J. Manjón, R. S. Kumar, O. Tschauer, G. Aquilanti. "Theoretical and experimental study of  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$  under pressure". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67(9-10), 2164-2171, 2006.
- <sup>83</sup> J. Hanuza, A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J. H. van der Maas. "Structure and vibrational dynamics of tetragonal  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  scheelite crystal". *Vibrational Spectroscopy* 12(1), 25-36, 1996.
- <sup>84</sup> A. Méndez-Blas. "Espectroscopía óptica de lantánidos en dobles wolframatos y molibdatos sin transformación polimórfica". *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Noviembre de 2003*.
- <sup>85</sup> X. Han, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Zaldo, C. Cascales. "Structural and thermal properties of tetragonal double tungstate crystals intended for ytterbium laser composites". *Chemistry of Materials* 19(12), 3002-3010, 2007.
- <sup>86</sup> A. García-Cortés. "Wolframatos y molibdatos desordenados para medios láser de femtosegundos". *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Junio de 2008*.
- <sup>87</sup> A. García-Cortés, C. Zaldo, C. Cascales. "Site selective spectroscopy of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{T} = \text{Bi}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$ , laser crystals: Assessment with simulated crystal field effects". *Optical Materials* 31(7), 1096-1100, 2009.
- <sup>88</sup> S. Perets, M. Tseitlin, R. Z. Shneck, D. Mogilyanski, G. Kimmel, Z. Burshtein. "Sodium gadolinium tungstate  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ : Growth, crystallography, and some physical properties". *Journal of Crystal Growth* 305(1), 257-264, 2007.
- <sup>89</sup> L. Macalik, J. Hanuza, A. A. Kaminskii. "Polarized Raman spectra of the oriented  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  and  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Molecular Structure* 555(1-3), 289-297, 2000.

- <sup>90</sup> V. A. Nefedov, B. I. Zadneprovski, E. G. Devitsin, V. A. Kozlov, S. Yu. Potasov, A. Terkulov. "Transparency and radiation hardness of Cherenkov crystals NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Radiation Measurements* 33(5), 597-600, 2001.
- <sup>91</sup> F. Song, L. Han, C. Zou, J. Su, K. Zhang, L. Yan, J. Tian. "Upconversion blue emission dependence on the pump mechanism for Tm<sup>3+</sup>-heavy-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 86(4), 653-660, 2007.
- <sup>92</sup> J. R. Thornton, W. D. Fountain, G. W. Flint, T. G. Crow. "Properties of neodymium laser materials". *Applied Optics* 8(6), 1087-1102, 1969.
- <sup>93</sup> X. Li, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. "Growth and spectral properties of Yb<sup>3+</sup>-doped NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Optical Materials* 29(6), 728-731, 2007.
- <sup>94</sup> M. Rico. "Espectroscopía óptica del Er<sup>3+</sup> y su sensibilización con Yb<sup>3+</sup> en monocristales conversores de frecuencia". *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Abril de 2003*.
- <sup>95</sup> W. Ryba-Romanowski. "YVO<sub>4</sub> crystals-puzzles and challenges". *Crystal Research and Technology* 38(3-5), 225-236, 2003.
- <sup>96</sup> B. M. Walsh. "Spectroscopy and excitation dynamics of the trivalent lanthanides Tm<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> in LiYF<sub>4</sub>". *Tesis Doctoral. Boston College. Agosto de 1995*.
- <sup>97</sup> L. Khusravbekov, E. V. Charnaya, C. Tien, I. K. Rakhimov, B. F. Borisov, M. I. Salakhutdinov, M. M. Ulfatshoev. "Phase transition in sodium bismuth tungstate NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – acoustic studies". *Physica Status Solidi B* 245(8), 1517-1519, 2008.
- <sup>98</sup> L. Khusravbekov, E. V. Charnaya, S. D. Vasil'kov, I. K. Rakhimov, M. I. Salakhutdinov, A. Kholov. "Phase transition in a NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal: acoustic investigations". *Physics of the Solid State* 49(3), 516-518, 2007.
- <sup>99</sup> N. P. Kobelev, B. S. Redkin. "The elastic moduli of NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Physica Status Solidi A* 201(3), 450-453, 2004.
- <sup>100</sup> O. Silvestre, J. Grau, M. C. Pujol, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, M. T. Borowiec, A. Szewczyk, M. U. Gutowska, M. Massot, A. Salazar, V. Petrov. "Thermal properties of monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as a promising solid state laser host". *Optics Express* 16(7), 5022-5034, 2008.
- <sup>101</sup> G. I. Frolova, L. P. Kozeeva, E. I. Paukov. "Low-temperature specific heat, entropy, and enthalpy of NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Russian Journal of Physical Chemistry* 64(10), 1506-1507, 1990. Traducido de: *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 64(10), 2636-2640, 1990.
- <sup>102</sup> Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, G. Yia, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang. "Thermal and optical properties of Tm<sup>3+</sup>:NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 86(3), 529-535, 2007.
- <sup>103</sup> S. Perets, M. Tseitlin, R. Z. Shneck, Z. Burshtein. "Refractive index dispersion and anisotropy in NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystal". *Optical Materials* 30(8), 1251-1256, 2008.
- <sup>104</sup> H. Wang, G. Jia, F. Yang, Y. Wei, Z. You, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, X. Lu, C. Tu. "Growth and spectral properties of Tm<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 83(4), 579-585, 2006.
- <sup>105</sup> J. Fan, H. Zhang, J. Wang, Z. Ling, H. Xia, X. Cheng, Y. Yu, Q. Lu, M. Jiang. "Growth, structure and thermal properties of Yb<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Journal of Physics D: Applied Physics* 39(6), 1034-1041, 2006.
- <sup>106</sup> G. Q. Xie, D. Y. Tang, H. J. Zhang, J. Y. Wang, L. J. Qian. "Efficient operation of a diode-pumped Yb:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser". *Optics Express* 16(3), 1686-1691, 2008.
- <sup>107</sup> Z. Cheng, S. Zhang, K. Fu, J. Liu, H. Chen. "Growth, thermal and laser properties of neodymium-doped sodium yttrium double tungstate crystal". *Japanese Journal of Applied Physics* 40(6A), 4038-4040, 2001.
- <sup>108</sup> X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu, C. Tu. "Thermal, optical and spectroscopic assessment of Yb<sup>3+</sup>:NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystal as a potential diode pumped laser near 1.04 μm". *Solid State Communications* 146(7-8), 287-292, 2008.
- <sup>109</sup> X. Li, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. "Growth, thermal and spectroscopic characterization of Er<sup>3+</sup>:NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Journal of Crystal Growth* 293(1), 157-161, 2006.
- <sup>110</sup> S. Vatnik, M. C. Pujol, J. J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, V. Petrov. "Thermo-optic coefficients of monoclinic KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Applied Physics B* 95(4), 653-656, 2009.
- <sup>111</sup> W. Koechner. "Solid-State Laser Engineering". *Optical Sciences Springer, 6ª Edición, 2006*.
- <sup>112</sup> V. V. Filippov, N. V. Kuleshov, I. T. Bodnar. "Negative thermo-optical coefficients and athermal directions in monoclinic KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser host crystals in the visible region". *Applied Physics B* 87(4), 611-614, 2007.
- <sup>113</sup> L. Kovács, M. T. Borowiec, A. Majchrowski, A. Baraldi, R. Capelletti. "FTIR absorption study of hydroxyl ions in KHo(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Crystal Research and Technology* 40(4-5), 444-448, 2005.
- <sup>114</sup> S. B. Stevens, C. A. Morrison, T. H. Allik, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty. "NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as a laser host material". *Physical Review B* 43(10), 7386-7394, 1991.

- <sup>115</sup> M. Rico, U. Griebner, V. Petrov, P. Ortega, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo. "Growth, spectroscopy, and tunable laser operation of the disordered crystal  $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$  doped with ytterbium". *Journal of the Optical Society of America B* 23(6), 1083-1090, 2006.
- <sup>116</sup> X. Huang, G. Wang. "Growth and optical characteristics of  $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$  crystal". *Journal of Alloys and Compounds* 475(1-2), 693-697, 2009.
- <sup>117</sup> O. A. Sergeev, A. G. Shashkov, A. S. Umanskii. "Thermophysical properties of quartz glass". *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 43(6), 1375-1383, 2004. Traducido de: *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal* 43(6), 960-970, 2004.
- <sup>118</sup> X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz. "Crystal growth, optical and spectroscopic characterization of monoclinic  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  co-doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ". *Optical Materials* 28(4), 423-431, 2006.
- <sup>119</sup> A. A. Kaminskii, S. N. Bagayev, D. Grebe, H. J. Eichler, A. A. Pavlyuk, R. McDonald. "Efficient multiwave Stokes and anti-Stokes operation of a Raman parametric laser based on a tetragonal  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  crystal". *Quantum Electronics* 26(3), 193-195, 1996.
- <sup>120</sup> J. Liu, J. M. Cano-Torres, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov. "Continuous-wave diode-pumped operation of an  $\text{Yb}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  laser at room temperature". *Optics and Laser Technology* 39(3), 558-561, 2007.
- <sup>121</sup> M. C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Solé, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguiló, F. Díaz. "Crystalline structure and optical spectroscopy of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Applied Physics B* 68(2), 187-197, 1999.
- <sup>122</sup> C. H. Zhang, C. G. Hu, L. X. Huang, W. N. Zhou, Z. Lü, G. Zhang, Y. C. Liu, Y. B. Zou, F. H. Lou, H. D. Hou, S. J. Qin, H. X. Zhang, L. Bai. "Growth and optical properties of bulk KTP crystals by hydrothermal method". *Journal of Crystal Growth* 310(7-9), 2010-2014, 2008.
- <sup>123</sup> Y. Kalisky. "The Physics and Engineering of Solid State Lasers". *SPIE*. 2006.
- <sup>124</sup> R. Martínez-Vázquez, R. Osellame, M. Marangoni, R. Ramponi, E. Diéguez. " $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals: determination of the refractive indices". *Optical Materials* 26(3), 231-233, 2004.
- <sup>125</sup> Z. X. Cheng, S. Zhang, X. Yi, F. Chen, J. Han, H. Chen. "Analysis of optical waveguide formation in  $\text{Er}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  crystal by MeV  $\text{He}^+$  ion implantation". *Optics Communications* 201(1-3), 55-59, 2002.
- <sup>126</sup> Y. E. Romanyuk, C. N. Borca, M. Pollnau, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner. "Yb-doped  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  planar waveguide laser". *Optics Letters* 31(1), 53-55, 2006.
- <sup>127</sup> M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland. "High sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements". *Optics Letters* 14(17), 955-957, 1989.
- <sup>128</sup> H. P. Li, C. H. Kam, Y. L. Lam, W. Ji. "Femtosecond Z-scan measurements of nonlinear refraction in nonlinear optical crystals". *Optical Materials* 15(4), 237-242, 2001.
- <sup>129</sup> R. A. Ganeev, I. A. Kulagin, A. I. Rysanyanski, R. I. Tugushev, T. Usmanov. "Characterization of nonlinear optical parameters of KDP,  $\text{LiNbO}_3$  and BBO crystals". *Optics Communications* 229(1-6), 403-412, 2004.
- <sup>130</sup> K. V. Yumashev, N. N. Posnov, P. V. Prokoshin, V. L. Kalashnikov, F. Mejid, I. G. Poloyko, V. P. Mikhailov, V. P. Kozich. "Z-scan measurements of nonlinear refraction and Kerr-lens mode-locking with  $\text{Yb}^{3+}:\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ". *Optical and Quantum Electronics* 32(1), 43-48, 2000.
- <sup>131</sup> A. Major, I. Nikolakakos, J. S. Aitchison, A. I. Ferguson, N. Langford, P. W. E. Smith. "Characterization of the nonlinear refractive index of the laser crystal  $\text{Yb}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Applied Physics B* 77(4), 433-436, 2003.
- <sup>132</sup> A. Major, J. S. Aitchison, P. W. E. Smith, F. Druon, P. Georges, B. Viana, G. P. Aka. "Z-scan measurements of the nonlinear refractive indices of novel Yb-doped laser crystal hosts". *Applied Physics B* 80(2), 199-201, 2005.
- <sup>133</sup> A. I. Vodchits, V. P. Kozich, V. A. Orlovich, P. A. Apanasevich. "Z-scan studies of KYW, KYbW, KGW, and  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  crystals". *Optics Communications* 263(2), 304-308, 2006.
- <sup>134</sup> A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Zaldo, C. Cascales, G. Strömquist, V. Pasiskevicius. "Nonlinear refractive indices of disordered  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$  T= Y, La, Gd, Lu and Bi, X= Mo, W femtosecond laser crystals". *Applied Physics B* 91(3-4), 507-510, 2008.
- <sup>135</sup> N. Thilmann, G. Strömquist, M. C. Pujol, V. Pasiskevicius, V. Petrov, F. Díaz. "Nonlinear refractive indices in  $\text{Yb}^{3+}$ -doped and undoped monoclinic double tungstates  $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$  where RE = Gd, Y, Yb, Lu". *Applied Physics B* 96(2-3), 385-392, 2009.
- <sup>136</sup> R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne. "Nonlinear refractive index of optical crystals". *Physical Review B* 39(5), 3337-33350, 1989.

- 
- <sup>137</sup> A. A. Lagatsky, A. R. Sarmani, C. T. A. Brown, W. Sibbett, V. E. Bisel, A. G. Selivanov, I. A. Denisov, A. E. Troshin, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko. "Yb<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub> crystal for efficient Kerr-lens mode locking in solid-state lasers". *Optics Letters* 30(23), 3234-3236, 2005.
- <sup>138</sup> R. De Salvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae. "Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n<sub>2</sub> in wide bandgap solids". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 32(8), 1324-1333, 1996.
- <sup>139</sup> M. Lettenberger, K. Wolfrum. "Optimized Kerr lens mode-locking of a pulsed Nd:KGW laser". *Optics Communications* 131(4-6), 295-300, 1996.
- <sup>140</sup> H. Liu, J. Nees, G. Mourou. "Diode-pumped Kerr-lens mode-locked Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser". *Optics Letters* 26(21), 1723-1725, 2001.
- <sup>141</sup> A. García-Cortés, C. Cascales, A. de Andrés, C. Zaldo, E. V. Zharikov, K. A. Subbotin, S. Bjurshagen, V. Pasiskevicius, M. Rico. "Raman scattering and Nd<sup>3+</sup> laser operation in NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(2), 157-167, 2007.
- <sup>142</sup> S. Perets, R. Z. Shneck, R. Gajic, A. Golubovic, Z. Burshtein. "Vibrational spectra of sodium gadolinium tungstate NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals: Observation of spatial dispersion". *Vibrational Spectroscopy* 49(2), 110-117, 2009.
- <sup>143</sup> J. Hanuza, M. Mączka, J. H. van der Maas. "Polarized IR and Raman spectra of tetragonal NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NaBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and LiBi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals with scheelite structure". *Journal of Molecular Structure* 348, 349-352, 1995.





# CAPÍTULO III

## FUNDAMENTOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE LOS LANTÁNIDOS



### 3.1. LOS LANTÁNIDOS COMO IONES ÓPTICAMENTE ACTIVOS

Entendemos por iones ópticamente activos aquellos que presentan bandas de absorción y de emisión en el rango 200-5000 nm, esto es, desde el ultravioleta cercano al infrarrojo medio. En el capítulo anterior se han descrito las posibilidades de los dobles wolframatos como matrices láser transparentes capaces de alojar iones ópticamente activos. Este capítulo se dedica al estudio de la influencia de la matriz cristalina en las propiedades de los dopantes y, en particular, a describir la evolución de los niveles de energía por efecto de las interacciones con los átomos circundantes de la matriz y su relación con las propiedades radiativas del ión. Esta interacción ión-matriz se describe mediante el concepto de Campo Cristalino que desarrollaremos de forma breve. Adicionalmente, se presentará el formalismo desarrollado por Judd y Ofelt para analizar las propiedades radiativas de los lantánidos trivalentes y se describirán las interacciones que modifican las probabilidades de emisión, introduciendo diversos caminos no radiativos para la desexcitación electrónica. El capítulo se cierra con un breve resumen de las propiedades espectroscópicas y láser de los tres lantánidos de interés en este trabajo, Iterbio, Tulio y Holmio.

Químicamente, los lantánidos se agrupan con los actínidos, el Y y el Sc en el denominado grupo de las tierras raras. No obstante algunos autores excluyen el Sc debido a que su comportamiento químico es intermedio entre el Al y los lantánidos. El nombre de tierras raras se debe a su escasez en la Naturaleza, aunque por ejemplo, La, Ce y Nd son más abundantes que el plomo. En este trabajo tratamos sobre los lantánidos y el Itrio. Dentro de esta familia, y comenzando por el Lantano ( $Z = 57$ ) hasta el Lutecio ( $Z = 71$ ), la configuración electrónica del elemento es una continuación de la del Xenon, [Xe], a partir de la cual se va llenando de forma progresiva el orbital 4f. Este orbital queda apantallado por otros más externos como el 5d y el 6s, y de esta forma las interacciones sobre los electrones 4f producidas por iones cercanos de la matriz son relativamente débiles. Esto permite que en primera aproximación la distribución de niveles de energía y de bandas de absorción y desexcitación de los lantánidos sean similares en diversos medios sólidos y líquidos. Para una primera identificación de las propiedades espectroscópicas de los lantánidos trivalentes a menudo se utiliza el diagrama de Dieke, obtenido en disoluciones acuosas de  $\text{LaCl}_3$  dopado con distintos lantánidos, y que se muestra en la Figura 3.1.

Tanto el radio atómico como el iónico de los lantánidos disminuyen al aumentar su número atómico, dando lugar a la denominada “contracción de los lantánidos”. Ello se debe a que el orbital 4f está más ligado al núcleo a medida que se llena.

Conviene señalar que los lantánidos raramente se encuentran aislados (en estado metálico). Su estado natural es en combinación con otros elementos, por lo que es difícil purificarlos al nivel necesario para los estudios espectroscópicos. Los lantánidos se separan de sus óxidos y de otros compuestos mediante técnicas de intercambio iónico. La forma más abundante de estos elementos es en estado de triple ionización, la cual es predominante sobre todo en óxidos, aunque también son conocidas las variantes  $\text{Ln}^+$ ,  $\text{Ln}^{2+}$  o incluso  $\text{Ln}^{4+}$ , sobre todo en disoluciones acuosas de Ce, Sm, Eu e Yb. En los dobles wolframatos el estado básico de ionización de los lantánidos es el trivalente,  $\text{Ln}^{3+}$ , ocupando posiciones propias del catión trivalente de la matriz. La Tabla 3.1 muestra algunas de las propiedades de los lantánidos, tales como la masa atómica o el radio iónico, junto con ciertas aplicaciones de los mismos.

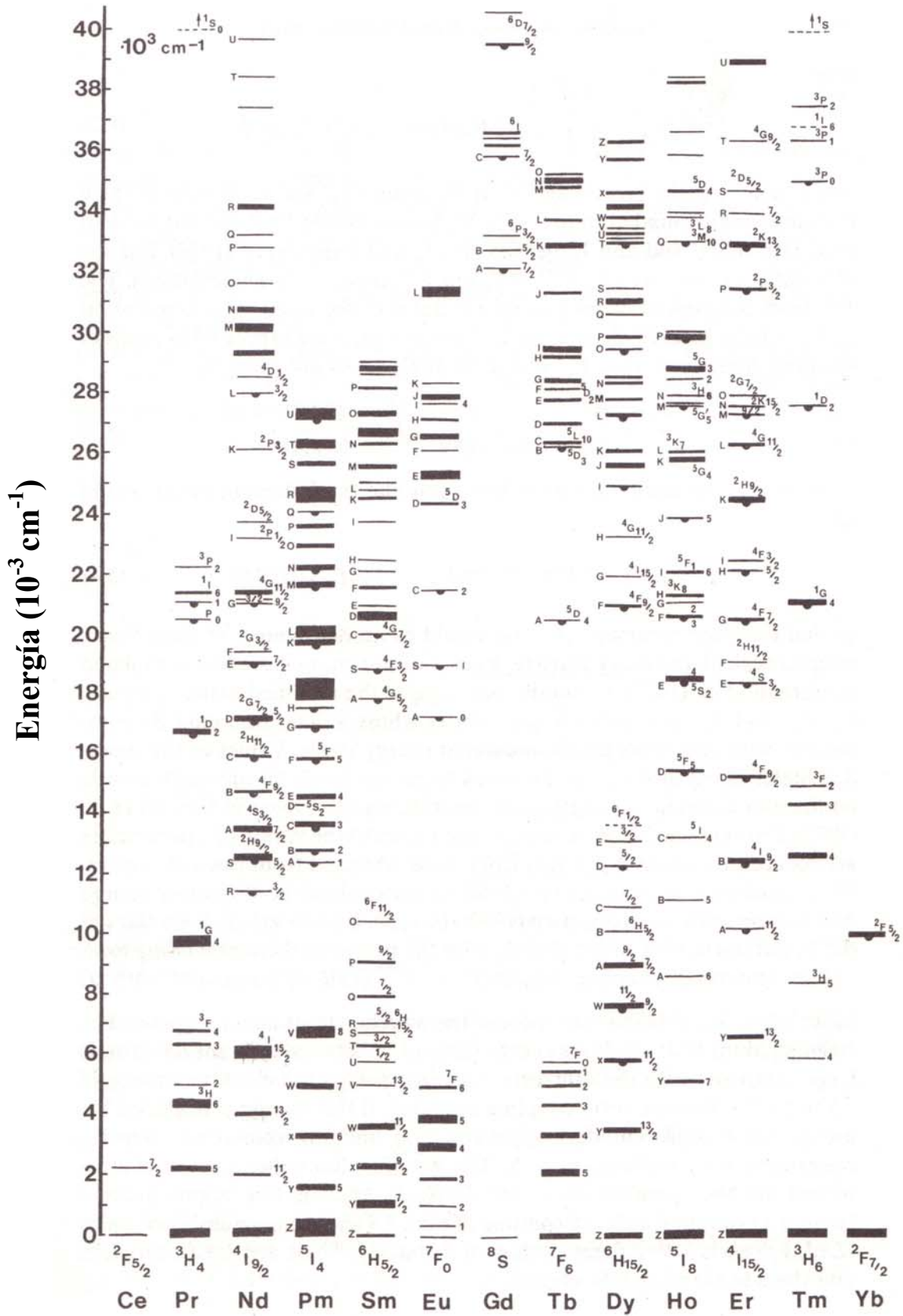


Figura 3.1. Diagrama de Dieke para los multipletes  $^{2S+1}L_J$  de los lantánidos.

Elemento	Lantano	Cerio	Praseodimio	Neodimio	Prometio	Samario	Europio	Gadolinio	Terbio	Disprosio	Holmio	Erbio	Tulio	Iterbio	Lutecio
<b>Símbolo</b>	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Z (n° atómico)</b>	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
<b>A (n° másico)</b>	82	82	82	84	84	88	89	93	94	97	98	99	100	103	104
<b>Conf. atómica [Xe]<sup>+</sup></b>	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Conf. iónica [Ln<sup>3+</sup>] [Xe]<sup>+</sup></b>		4f <sup>1</sup>	4f <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>5</sup>	4f <sup>6</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>8</sup>	4f <sup>9</sup>	4f <sup>10</sup>	4f <sup>11</sup>	4f <sup>12</sup>	4f <sup>13</sup>	4f <sup>14</sup>
<b>Masa at. (uma)</b>	138.906	140.116	140.908	144.24	144.913	150.36	151.964	157.25	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.967
<b>Radio atómico (pm)</b>	187.7	182.5	182.8	182.1	181.0	180.2	204.2	180.2	178.2	177.3	176.6	175.7	174.6	194.0	173.4
<b>Radio iónico Ln<sup>3+</sup> (pm)</b>	103.2	101.0	99.0	98.3	97.0	95.8	94.7	93.8	92.3	91.2	90.1	89.0	88.0	86.8	86.1
<b>Nº oxidación</b>	+3	+3, +4	+3, +4	+2, +3, +4	+3	+2, +3	+2, +3	+2, +3	+3, +4	+2, +3, +4	+3	+3	+2, +3	+2, +3	+3
<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	6145	6689	6773	7007	7220	7520	5243	7900	8229	8550	8795	9066	9321	6965	9840
<b>Celda unidad</b>	Hexag.	Cúbica	Hexag.	Hexag.	Hexag.	Romboh.	Cúbica	Hexag.	Hexag.	Hexag.	Hexag.	Hexag.	Hexag.	Cúbica	Hexag.
<b>T. fusión (°C)</b>	918	798	931	1021	1042	1074	822	1313	1356	1412	1474	1529	1545	819	1663
<b>T. ebullición (°C)</b>	3464	3443	3520	3074	3000	1794	1596	3273	3230	2567	2700	2868	1950.	1196	3402
<b>Fuentes</b>	Mineral: monacita, lantanita.	Mineral: monacita, cerita	Mineral: monacita, ortita	Mineral. Electrólisis de sales	Desintegr. U, Th, Pu	Mineral	Mineral	Mineral	Mineral: cerita	Mineral: Monacita	Mineral: euxenita	Mineral	Mineral: euxenita	Mineral: monacita	Mineral
<b>Usos</b>	Fuentes de luz y lentes de cámara.	Catálisis, Cristales fluorescente,	Vidrios y cerámicas coloreadas.	Láseres, Filtros IR. Vidrios coloreados	Fuente de part.β	Láseres y máser.	Tubos TV color.	Memorias ordenador	Fluorescentes. Ordenad.	Tubos TV. Reactores	Láseres. Reactores	Láseres. Gafas sol.	Láseres. Radiografía Fuentes RX	Láseres. Ensayos quim. E.Dental	Esmalte dental

**Tabla 3.1.** Elementos del grupo de los lantánidos y algunas de sus propiedades.

Los lantánidos se incorporan en los dobles wolfratos en dos formas diferentes, bien como iones mayoritarios constituyentes de la matriz transparente (La, Gd y Lu, junto al Y) o bien como iones ópticamente activos, usualmente en cantidades moderadas, <10 at%. No obstante esta distinción es poco clara en los casos en que se pretende incorporar cantidades grandes del ión activo. En todo caso la sustitución de elementos ópticamente inertes por dopantes ópticamente activos modifica las propiedades macroscópicas de la matriz en aspectos relevantes que determinan tanto las propiedades espectroscópicas de los lantánidos como sus posibilidades de aplicación.

1.-Los parámetros de red, y por tanto la magnitud del Campo del Cristal, así como ciertas propiedades físicas como la expansión térmica varían con el dopaje.

2.-Los valores de los índices de refracción del material y su anisotropía también se ven afectados por el dopaje.

3.-La sustitución de lantánidos inertes por otros ópticamente activos con radios iónicos muy distintos (p. e.  $\text{Lu}^{3+}$  por  $\text{Pr}^{3+}$ ) puede dar lugar a distorsiones en la simetría local, con alteración del grupo espacial de la red en último término.

En consecuencia para la descripción detallada de la espectroscopia y características de los cristales láser se requiere un estudio específico para la composición óptima deseada.

### 3.2.NIVELES DE ENERGÍA DE LOS LANTÁNIDOS EN LA RED CRISTALINA

Teniendo en cuenta la naturaleza del sistema objeto de estudio, el marco adecuado para su tratamiento es la Mecánica Cuántica. A fin de calcular la posición de los niveles de energía del lantánido introducido en un cristal, hay que resolver la ecuación de onda de Schrödinger, que en su forma más general se escribe como:

$$H \Psi (\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi (\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

En la expresión anterior,  $\Psi(\vec{r}, t)$  es la función de onda del sistema, sobre la que se aplica por un lado el operador Hamiltoniano  $H$ , que contiene el efecto de todas las interacciones que actúan sobre el lantánido, y por otro, el operador que tiene en cuenta la dependencia temporal de la función de onda. En el caso de que el Hamiltoniano no dependa del tiempo, la expresión anterior puede escribirse como una ecuación de autovalores:

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Los valores de  $E$  son las energías que definen los niveles del lantánido. El problema consiste en definir de forma precisa el Hamiltoniano y, a continuación diagonalizarlo, para calcular sus autovalores  $E$  y sus autofunciones  $\Psi$ , que representan los estados del sistema. Esta tarea es en extremo compleja, y necesita de aproximaciones diversas.

La primera aproximación es considerar el Hamiltoniano total del sistema,  $H_T$ , como suma del Hamiltoniano del ión libre (ión en forma gaseosa a baja presión),  $H_{IL}$ , y de la interacción electrostática con la matriz, descrita a partir del Hamiltoniano del Campo del Cristal,  $H_{CC}$ .

La Ecuación 3.3 representa esta aproximación. Dado que la energía de interacción del Campo Cristalino es mucho menor que la del ión libre,  $H_{CC}$  puede tratarse mediante teoría de perturbaciones.

$$H_T = H_{IL} + H_{CC} \quad (3.3)$$

Cada uno de estos dos sumandos es complejo y se estudiará por separado.

### 3.2.1. HAMILTONIANO DEL IÓN LIBRE, $H_{IL}$

El concepto de ión libre supone al lantánido aislado del medio. Por tanto el sistema está constituido por un núcleo atómico y por un número de electrones que depende del estado de ionización. La energía de un electrón de este sistema es resultado de diversas interacciones que se separan de la siguiente manera: <sup>1</sup>

$$H_{IL} = H_0 + H_{ee} + H_{so} \quad (3.4)$$

El Hamiltoniano del campo central,  $H_0$ , incluye la energía cinética del conjunto de  $N$  electrones del ión y la interacción electrostática de un electrón con el núcleo descrita a través de un potencial efectivo de simetría esférica  $V(r)$ . La Ecuación 3.5 describe el término asociado a  $H_0$ .

$$H_0 = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V(\vec{r}_j) \right) \quad (3.5)$$

Con este hamiltoniano, es posible reducir la ecuación de Schrödinger a una ecuación de autovalores que puede resolverse analíticamente.

En sistemas con un número grande de electrones, es necesario considerar otras contribuciones a la energía total. Por un lado es necesario tener en cuenta la repulsión electrónica entre los  $N$  electrones del sistema lo que da lugar a un Hamiltoniano de interacciones electrónicas,  $H_{ee}$ , representado por la Ecuación 3.6.

$$H_{ee} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) r_{i,j}} \quad (3.6)$$

De otra parte, el efecto de las interacciones magnéticas de los espines ( $s$ ) de los electrones con el momento angular de su órbita (interacción espín-órbita), se expresa mediante el Hamiltoniano de interacción espín-órbita,  $H_{so}$ , según la Ecuación 3.7:

$$H_{so} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\mu_B}{\hbar m_j e c^2} \right) \frac{1}{r_j} \left( \frac{\partial}{\partial r_j} V(r_j) \right) (\vec{l}_j \cdot \vec{s}_j) \quad (3.7)$$

En las ecuaciones anteriores  $\epsilon_0$  es la susceptibilidad eléctrica del vacío y  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  es el magnetón de Bohr.

Dependiendo del ión que se estudie, las interacciones anteriores son más o menos intensas. En el caso de los lantánidos la magnitud de las dos últimas

interacciones es comparable o mayor que la interacción coulombiana del Campo Central,  $H_0$ . De esta forma, no hay un acoplamiento dominante, ni  $L-S$  o de Russell-Saunders (porque no domina la interacción coulombiana), ni  $J-J$  (porque tampoco prevalece la interacción espín-órbita). Por tanto para resolver el Hamiltoniano del ión libre de los lantánidos no se puede utilizar la Teoría de Perturbaciones profusamente extendida en la Mecánica Cuántica.

Para calcular los autoestados y autofunciones de  $H_{IL}$  se parte de un acoplamiento intermedio, en el que se parametrizan las interacciones coulombianas y de espín-órbita en función de las llamadas integrales de Slater y los parámetros de Racah. Además, y a fin de aumentar la concordancia con los resultados experimentales, se añaden diversas correcciones:

1.-Que tienen en cuenta interacciones entre dos cuerpos, empleando el momento angular total y los operadores de Casimir asociados al mismo:  $L$ ,  $G(G_2)$  y  $G(R_7)$ .

2.-Que tienen en cuenta la singularidad de los electrones 4f en los lantánidos, para el caso de tres o más electrones 4f equivalentes, a partir de una interacción a 3 cuerpos, expresada con los términos de Judd ( $T^I$ ) (ver ref. 1). Pueden implementarse otros operadores similares, que expresan la interacción entre cuatro o más cuerpos, pero las variaciones aportadas por los mismos son pequeñas y generalmente no se emplean.

3.-Para representar interacciones tipo espín-espín y otras en las que interviene el espín, con la excepción de la espín-órbita, se emplean parametrizaciones en base a las integrales de Marvin ( $M^K$ ).

4.-Para tener en cuenta situaciones en las que los electrones 4f pueden promocionar mediante procesos de excitación a capas superiores (también 4f), se añaden otros parámetros  $P^F$ .

Recogiendo todo lo indicado en estas líneas, y usando como punto de partida el hamiltoniano del átomo de Hidrógeno con un único electrón ( $H_H$ ), el Hamiltoniano del ión libre de los lantánidos, en situación de acoplamiento intermedio, se escribe en la siguiente forma:

$$H_{IL} = H_H + \sum_{K=0,2,4,6} F^K(nf, nf) f_K + \xi_F A_{E-O} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) + \quad (3.8)$$

$$+ \sum_{I=2,3,4,6,7,8} t_I T^I + \sum_{K=0,2,4} m_K M^K + \sum_{F=2,4,6} p_F P^F$$

En la expresión anterior,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son parámetros que ajustan la interacción a dos cuerpos y  $t_I$ ,  $m_K$  y  $p_F$  son operadores asociados a los efectos producidos por los electrones 4f citados en los puntos 2, 3 y 4 de las líneas de más arriba.

La Ecuación 3.8 es la base empleada para obtener el diagrama de niveles de energía de los lantánidos como sistemas aislados. Su aplicación sobre la función de onda, desdobra la energía única correspondiente a la configuración electrónica en *términos LS* con energías diferentes. A continuación se verá que estos términos se desdoblan adicionalmente en *multipletes J* por efecto de la matriz cristalina. Esto es debido al campo electrostático que producen los iones de la matriz sobre el lantánido. Esta interacción se describe mediante el Hamiltoniano del Campo Cristalino, que se trata a continuación.



### 3.2.2. HAMILTONIANO DEL CAMPO CRISTALINO, $H_{CC}$

En el capítulo anterior, se mencionó que uno de los efectos más ventajosos de los dobles wolframatos con respecto a su dopaje con lantánidos era el ensanchamiento de las líneas de absorción y emisión de los dopantes. Ello se debe básicamente a las variaciones locales del Campo Cristalino asociado a la red. Se trata de una magnitud compleja, ya que depende tanto del tipo de iones que forman la red, como de su disposición en la misma, por lo que la simetría juega un papel importante. Para calcular el Hamiltoniano asociado a esta interacción es común optar por aproximaciones que consideran el efecto sobre un único electrón (en inglés *Single Particle Crystal Field Theory*).

Este método aparece en los trabajos de Carnall y es bastante acertado en su aplicación sobre los dobles wolframatos dopados con tierras raras. Como complemento a este modelo, otros autores han añadido términos relativos a dos electrones <sup>2</sup> aplicados a matrices como el Nd:YAG.

En los materiales que nos ocupan, el efecto del Campo Cristalino es menor que las otras interacciones estudiadas, debido al apantallamiento de los electrones ópticamente activos 4f, por los otros electrones situados en orbitales más externos. Por ello, las modificaciones de los niveles de energía son pequeñas, y podemos aplicar la teoría monoeléctrica del trabajo de Carnall. En su forma analítica más compacta, el Hamiltoniano del campo del cristal,  $H_{CC}$ , se expresa mediante la siguiente Ecuación:

$$H_{CC} = \sum_{K,Q,I} B_Q^K C_Q^K(I) \quad (3.9)$$

En la expresión anterior, los parámetros  $B_Q^K$  se denominan *parámetros del Campo del Cristal* (PCC) y contienen la parte radial de la interacción junto a la información sobre el efecto de la matriz y su simetría. El término  $C_Q^K$  incluye la parte angular, a partir de los armónicos esféricos  $Y_Q^K(\theta_I, \phi_I)$ , y está determinado, de forma sencilla, a partir de los subíndices  $Q$ ,  $K$  e  $I$ . El subíndice  $I$  se aplica a todos los electrones 4f de la tierra rara; los otros dos subíndices toman valores para los que  $B_Q^K$  no se hace cero, lo cual está determinado por la simetría del sitio en el que se sitúa el dopante en la red ( $Q$ ) o la paridad ( $K$ ).

Para calcular  $B_Q^K$ , se han planteado distintos modelos <sup>3</sup> los cuales se resumen brevemente a continuación:

1.-*Modelo electrostático de cargas puntuales*. Supone un esquema de cargas eléctricas puntuales rodeando al metal. Con este punto de partida, se expresan los PCC como el producto de un término radial y otro angular función de los armónicos esféricos. Ideado por Bethe en los años 20 del siglo pasado, es uno de los modelos más sencillos, aunque es difícil aplicarlo a casos complejos. No obstante, es una referencia constante para los otros modelos.

2.-*Modelo de solapamiento angular*. Es el modelo planteado por Jørgensen, pensado en un principio específicamente para el estudio de las interacciones de los lantánidos dentro de distintas matrices. Describe características propias de estos elementos como los enlaces antienlazantes tipo  $\sigma$  observables entre los orbitales 4f y el campo ligando. La expresión de los parámetros del campo del cristal se basa en el formalismo de Wybourne a partir de los llamados operadores de Racah citados anteriormente.

3.-*Modelo de superposición.* Con frecuencia, la mayoría de las interacciones entre el lantánido y la matriz donde se sitúa no pueden plantearse en forma analítica. Por ello, Newman adoptó un modelo semiempírico que, por un lado, describe los PCC en función de tres parámetros intrínsecos del compuesto estudiado y, por otro, expresa la dependencia angular de forma similar al modelo de cargas puntuales.

4.-*Modelo de la carga efectiva.* Al igual que el modelo de superposición, asume un enfoque semiempírico a la hora de calcular los parámetros del campo del cristal. Como el modelo de cargas puntuales, representa los PCC como productos de funciones radiales y angulares, pero se diferencia en tres aspectos:

i) Aplicado a lantánidos, la parte radial presenta un término lineal con el número de electrones, que explica la expansión espacial de los orbitales 4f en la matriz.

ii) Se introduce un término sobre el grado de covalencia del enlace, cuyo resultado es un desplazamiento de la carga efectiva.

iii) La región considerada para el cálculo está limitada a una esfera de radio 100 Å, donde convergen bien los términos de los PCC hasta un segundo orden. Debe incrementarse la región de estudio para ajustar los términos de orden superior.

5.-*Modelo de solapamiento simple.* Como otros modelos, toma como punto de partida el planteamiento de Bethe sobre cargas puntuales, aplicando las siguientes correcciones:

i) Modeliza la interacción sobre los electrones del lantánido producida por los primeros vecinos, suponiendo que se produce por cargas distribuidas de forma uniforme en pequeñas regiones situadas en el centro de la línea metal-ligando.

ii) La carga total de estas regiones es proporcional al solapamiento metal-ligando. Dicho solapamiento depende de cada tipo de ligando.

No entraremos en una discusión exhaustiva de estos métodos. Su utilidad reside en el cálculo de los parámetros del Campo del Cristal, a partir de los cuales puede derivarse el Hamiltoniano de la interacción del cristal sobre el lantánido. Uniendo ello al resultado del Hamiltoniano del ión libre, tendremos el operador final del que se pueden obtener los niveles de energía.

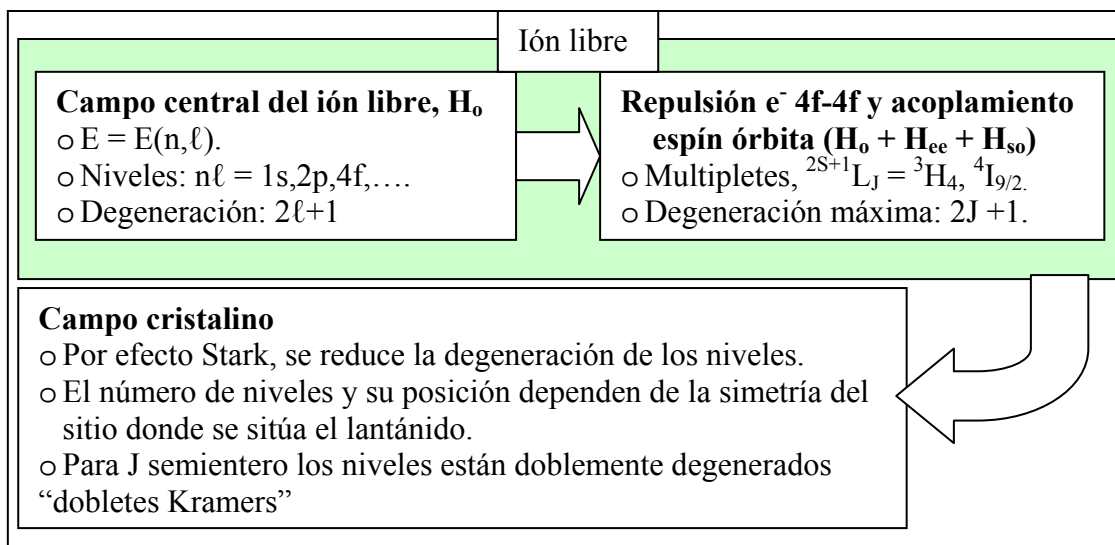
Como puede intuirse, la complejidad de las operaciones es muy grande, y su grado de realización depende en gran medida tanto de la matriz como del dopante introducido, siendo prácticamente irrealizable en el caso de matrices orgánicas. Por esta razón, la obtención experimental de los niveles de energía es imprescindible, y se utiliza como guía del cálculo realizado por los modelos teóricos expuestos anteriormente. Por tanto en los Resultados Experimentales de este trabajo se ha incidido de manera específica en la determinación experimental de los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  en las matrices de los dobles wolfratos monocristalinos.

A pesar de la dificultad del cálculo existen ciertas conclusiones generales que facilitan la comprensión cualitativa de los resultados experimentales en términos del desdoblamiento de los niveles. La Figura 3.2 muestra el efecto de diversas interacciones en el desdoblamiento de los niveles de energía de los lantánidos. En relación al efecto del Campo Cristalino, deben puntualizarse dos aspectos:

1.- Éste es de naturaleza electrostática, y debido al efecto Stark, la degeneración de los niveles se ve reducida. Ello se debe a que la interacción del Campo del Cristal desdobra los niveles de energía en  $2J+1$  o  $(2J+1)/2$  componentes para  $J$  entero o semientero respectivamente.

2. Esta reducción puede compensarse en parte debido a la simetría del sitio donde se sitúa el lantánido dentro del medio. Según el tipo de simetría, la expresión analítica del campo cristalino puede variar, obteniéndose que el número de componentes

en las que se desdoblan los niveles es menor a medida que aumenta el grado de simetría del sitio (p.e. menor degeneración en estructuras monoclinicas que en tetragonales ).



**Figura 3.2.** Esquema de la degeneración de los niveles de energía como resultado de las distintas interacciones sobre los lantánidos en medios cristalinos.

Este trabajo trata sobre monocristales de estructura cristalina tetragonal, dopados fundamentalmente con Tulio, para el cual los niveles de energía adoptan valores de  $J$  enteros. La Tabla 3.2 compara el desdoblamiento de los niveles para distintos valores de  $J$  considerando la interacción del Campo del Cristal, en distintas simetrías del sitio.

En el caso de alta simetría (cúbica), la degeneración es elevada, mientras que al reducir la simetría a tetragonal, aumenta el desdoblamiento, con resultado de una menor degeneración de los niveles, pero sin resolver por completo las  $2J+1$  componentes esperadas para el nivel. De ello, cabe pensar en la posibilidad de mezcla de estados, debido a la coincidencia de parte de ellos. Veremos que es un aspecto posible para los niveles del  $Tm^{3+}$ , lo cual se observa en las medidas ópticas. El desdoblamiento completo de los niveles, se ha reportado en DW donde el dopante activo se sitúa en sitios de simetría monoclinica, en compuestos de fórmula química  $KLn(WO_4)_2$ .<sup>4</sup>

J	0	1	2	3	4	5	6
Simetría							
2J+1	1	3	5	7	9	11	13
Campo Cristal Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10
Campo Cristal Cúbico	1	1	2	3	4	4	6

**Tabla 3.2.** Desdoblamiento de los multipletes  $^{2S+1}L_J$  de lantánidos trivalentes dentro de matrices con simetría cúbica o tetragonal (para J entero).

La reducción de la degeneración, hace que no pueda hablarse de niveles en la forma  $^{2S+1}L_J$ , sino que lo que se tiene son agrupaciones llamadas dobletes Kramers. Para denotarlos se emplean notaciones especiales, llamadas representaciones irreducibles (RI), cuya nomenclatura depende de la simetría del sitio que ocupa el dopante. Para los dobles wolframatos que se analizan en la tesis, el sitio tiene simetría  $S_4$ , por lo que existen 4 representaciones diferentes, denotadas como  $\Gamma_I$ , con  $I = 1, 2, 3, 4$ . Se encuentra que  $\Gamma_3$  y  $\Gamma_4$  están degeneradas y pueden escribirse en una sola como  $\Gamma_{3,4}$ .

A la hora de representar los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  en la red a partir de los datos experimentales, se asocia a cada nivel una de las 4 representaciones irreducibles.

La Tabla 3.3 indica el desglose de estas representaciones para sitios con distintos tipos de simetría, entre ellos  $S_4$ , y valores diferentes de  $J$ .

<b>J</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>S<sub>4</sub></b>	<b>O<sub>h</sub></b>
0	$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$\Gamma_1$
1	$3\Gamma_1$	$\Gamma_1+2\Gamma_2$	$\Gamma_1+\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_4$
2	$5\Gamma_1$	$3\Gamma_1+2\Gamma_2$	$\Gamma_1+2\Gamma_2+\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_3+\Gamma_5$
3	$7\Gamma_1$	$3\Gamma_1+4\Gamma_2$	$\Gamma_1+2\Gamma_2+2\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_2+\Gamma_4+\Gamma_5$
4	$9\Gamma_1$	$5\Gamma_1+4\Gamma_2$	$3\Gamma_1+2\Gamma_2+2\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$
5	$11\Gamma_1$	$5\Gamma_1+6\Gamma_2$	$3\Gamma_1+2\Gamma_2+3\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_5$
6	$13\Gamma_1$	$7\Gamma_1+6\Gamma_2$	$3\Gamma_1+4\Gamma_2+3\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5$
7	$15\Gamma_1$	$7\Gamma_1+8\Gamma_2$	$3\Gamma_1+4\Gamma_2+4\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_2+\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5$
8	$17\Gamma_1$	$9\Gamma_1+8\Gamma_2$	$5\Gamma_1+4\Gamma_2+4\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_1+2\Gamma_3+2\Gamma_4+2\Gamma_5$
1/2	$\Gamma_2$	$\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_6$
3/2	$2\Gamma_2$	$2\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_{5,6}+\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_8$
5/2	$3\Gamma_2$	$3\Gamma_{3,4}$	$2\Gamma_{5,6}+\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_7+\Gamma_8$
7/2	$4\Gamma_2$	$4\Gamma_{3,4}$	$2\Gamma_{5,6}+2\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_6+\Gamma_7+\Gamma_8$
9/2	$5\Gamma_2$	$5\Gamma_{3,4}$	$2\Gamma_{5,6}+3\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_6+2\Gamma_8$
11/2	$6\Gamma_2$	$6\Gamma_{3,4}$	$3\Gamma_{5,6}+3\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8$
13/2	$7\Gamma_2$	$7\Gamma_{3,4}$	$4\Gamma_{5,6}+3\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_6+2\Gamma_7+2\Gamma_8$
15/2	$8\Gamma_2$	$8\Gamma_{3,4}$	$4\Gamma_{5,6}+4\Gamma_{7,8}$	$\Gamma_6+2\Gamma_7+3\Gamma_8$
17/2	$9\Gamma_2$	$9\Gamma_{3,4}$	$4\Gamma_{5,6}+5\Gamma_{7,8}$	$2\Gamma_6+\Gamma_7+3\Gamma_8$

**Tabla 3.3.** Representaciones irreducibles para diferentes grupos puntuales de simetría en función del valor del momento angular total, J.

### 3.3. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS EN LOS LANTÁNIDOS

En esta sección analizaremos las transiciones entre niveles electrónicos. Estas transiciones pueden ser de *absorción* inducidas por luz, de *emisión espontánea* de radiación o de *emisión estimulada* por luz incidente. Adicionalmente existen vías de relajación electrónica que no emiten fotones y que genéricamente se denominan como no radiativas.

La dinámica de estas transiciones fue analizada por Einstein<sup>5</sup> suponiendo un conjunto de  $N_T$  átomos, cuyos electrones pueden ocupar bien un nivel fundamental,  $i$ , o uno excitado,  $f$ , con degeneración  $g_i$  y  $g_f$ , respectivamente. La población total,  $N_T$ , se reparte entre estos dos niveles con poblaciones,  $N_i$  y  $N_f$ , respectivamente, de modo que  $N_i+N_f = N_T$ .

Las relaciones entre las poblaciones de los niveles fundamental y excitado obedecen al equilibrio entre las transiciones de absorción y emisión de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Absorción,} \quad \frac{\partial N_i}{\partial t} = -B_{if}\rho(\nu)N_i \quad (3.10.a)$$

$$\text{Emisión espontánea,} \quad \frac{\partial N_f}{\partial t} = -A_{fi}N_f \quad (3.10.b)$$

$$\text{Emisión estimulada,} \quad \frac{\partial N_f}{\partial t} = -B_{fi}\rho(\nu)N_f \quad (3.10.c)$$

En las expresiones anteriores  $\rho(\nu)$  es la densidad de energía de la radiación incidente (medida en  $\text{Jcm}^{-3}$ ) a la frecuencia  $\nu = (E_f - E_i)/h$ , y  $B_{if}$ ,  $B_{fi}$  y  $A_{fi}$  son los llamados coeficientes de Einstein.

La absorción de un único átomo o ión está caracterizada por su sección eficaz de absorción,  $\sigma_A$ , definida como:

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{N_T} \quad (3.11)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción macroscópico definido en la sección 4.8.1. La resolución de las ecuaciones anteriores permite definir de manera equivalente la sección eficaz de emisión estimulada,  $\sigma_E$  (a menudo referida simplemente como sección eficaz de emisión) que se relaciona con  $\sigma_A$  como

$$\frac{\sigma_E}{\sigma_A} = \frac{g_i}{g_f} \quad (3.12)$$

En sistemas donde los niveles de energía presentan cierto ensanchamiento energético, la sección eficaz de emisión se obtiene como

$$\sigma_E(\nu) = \frac{B_{fi} h \nu g(\nu, \nu_0)}{c} \quad (3.13)$$

donde  $g(\nu, \nu_0)$  describe el ensanchamiento energético del nivel alrededor de la frecuencia central, esto es  $N(\nu) = g(\nu, \nu_0)N_T$ .

La combinación de las expresiones anteriores permite llegar a relacionar la probabilidad de transición de absorción o emisión estimulada,  $W = \rho(\nu)B$ , con la sección eficaz como  $W = F\sigma$ , siendo  $F$  es el flujo de fotones incidente, expresado en fotones/s·cm<sup>2</sup> si la sección eficaz se mide en cm<sup>2</sup>.

En base a la Ecuación 3.12, el método de reciprocidad <sup>6</sup> permite relacionar las secciones eficaces de absorción y emisión para el caso de transiciones entre los niveles Stark del multiplete fundamental y otro excitado ( $J \rightarrow J'$ ) de un lantánido mediante la relación siguiente:

$$\sigma_E(\lambda) = \sigma_A(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{(E_{zl} - (hc/\lambda))}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

En esta relación  $E_{zl}$  es la energía de orden cero, o la separación energética entre los niveles  $^{2S+1}L_J(0)$  y  $^{2S+1}L_{J'}(0')$  y  $Z_l$  y  $Z_u$  son las funciones de partición del multiplete fundamental ( $l$ ) y excitado ( $u$ ) dadas por la expresión

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{(E_i - E_0)}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

donde la suma anterior, se extiende a todos los niveles Stark del multiplete considerado y  $g_i$  es la degeneración de cada uno de estos niveles.

Las transiciones de interés láser consideradas en este trabajo tanto del  $\text{Yb}^{3+}$ , como del  $\text{Tm}^{3+}$  y del  $\text{Ho}^{3+}$ , tienen como nivel de baja energía alguno de los niveles Stark del multiplete fundamental del ión. En consecuencia el nivel inferior de la transición de emisión estimulada está electrónicamente poblado y la emisión presenta reabsorción. En estas circunstancias el balance entre la energía absorbida y la energía emitida en forma de fluorescencia está descrita mediante la sección eficaz de ganancia,  $\sigma_{\text{GAN}}$ , que se define como:

$$\sigma_{\text{GAN}}(\lambda) = \beta \sigma_{\text{E}}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{\text{A}}(\lambda) \quad (3.16)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de inversión de población electrónica, que mide la razón entre la población de electrones en el nivel de emisión y el total de dicha población. Para que exista emisión láser debe cumplirse que  $\sigma_{\text{GAN}} > 0$ .

### 3.3.1. PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN ELECTRÓNICA.

Cuando la radiación electromagnética es absorbida por un ión, la probabilidad de transición entre un estado inicial,  $\langle \Psi_i |$ , y otro final,  $| \Psi_f \rangle$ , se obtiene mediante la expresión  $\langle \Psi_i | H_{\text{INT}} | \Psi_f \rangle$ , donde  $H_{\text{INT}}$  es el Hamiltoniano del campo electromagnético incidente:

$$H_{\text{INT}} = \sum_i V^{\omega_i} \exp(-\omega_i t) \quad (3.17)$$

Dado que el momento del fotón es muy pequeño se cumple que  $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$  y por tanto se puede realizar un desarrollo en serie de la parte espacial del hamiltoniano ( $V^{\omega_i}$ ):

$$V^{\omega_i} \approx \sum_j \left[ \underbrace{(e\vec{r}_j \cdot \vec{E}_i)}_1 + \underbrace{\left( \frac{e}{2m} \right) (\vec{I}_j + 2\vec{s}_j) \cdot \vec{B}_i^0}_2 + \underbrace{\left( \frac{1}{2} (e\vec{r}_j \cdot \vec{r}_j) / (\vec{k} \cdot \vec{E}_i^0) \right)}_3 \right] \quad (3.18)$$

Los sumandos extendidos a lo largo de los términos 1, 2 y 3 se denominan *contribución dipolar eléctrica (DE)*, *dipolar magnética (DM)* y *cuadrupolar eléctrica (CE)*, respectivamente. Sus intensidades relativas son  $1:10^{-5}:10^{-6}$ , por lo que la aportación dipolar eléctrica es con diferencia la más importante. No obstante, cuando el operador asociado a la transición dipolar eléctrica ( $\vec{P} = e \vec{D} = e \sum_j \vec{r}_j$ ) se aplica sobre dos estados de la misma paridad la probabilidad de transición es cero.<sup>7</sup>

Este es el caso de transiciones entre niveles 4f de los lantánidos, sin embargo, los espectros de absorción y emisión observados presentan bandas intensas que no pueden explicarse con las contribuciones dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. Van Vleck, en un artículo en 1937,<sup>8</sup> solucionó esta contradicción planteando que la interacción del Campo Cristalino del medio donde se aloja el lantánido, y en concreto la componente impar del operador asociado a la misma, puede mezclar estados 4f con otros estados excitados (estados d o s) de paridad opuesta, consiguiendo que las transiciones finales sean entre estados de distinta paridad, por lo que las contribuciones dipolares eléctricas están parcialmente permitidas. En la práctica, para explicar las intensidades de las transiciones de absorción y emisión de los lantánidos es suficiente considerar las contribuciones dipolar eléctrica y dipolar magnética.

Además de la restricción por paridad, algunas transiciones tienen probabilidades muy bajas, prácticamente nulas, de producirse. Esta situación se expresa mediante “reglas de selección” que acotan la diferencia entre los números cuánticos de los estados 4f inicial y final de las transiciones posibles. La Tabla 3.4 resume estas reglas para los tipos de contribuciones analizadas anteriormente.

Contribución	Reglas de selección
Dipolar eléctrica	$\Delta L \leq 6$ ; $\Delta S = 0$ ; $\Delta J \leq 6$ ; ( $J=0 \leftrightarrow J'=0$ prohibida)
Dipolar magnética	$\Delta J = 0, \pm 1$ . $\left\{ \begin{array}{l} L=0 \leftrightarrow L'=0 \\ J=0 \leftrightarrow J'=0 \end{array} \right\}$ Prohibidas
Cuadrupolar eléctrica	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $\left\{ \begin{array}{l} L=0 \leftrightarrow L'=0, 1 \\ J=0 \leftrightarrow J'=0, 1 \end{array} \right\}$ Prohibidas



**Tabla 3.4.** Límites de la variación de los números cuánticos para transiciones electrónicas entre multipletes  $^{2S+1}L_J$  de lantánidos.

En el caso particular de lantánidos con número par de electrones de valencia, como es el caso del  $Tm^{3+}$ , las transiciones dipolares eléctricas entre un estado con  $J = 0$  y otro con  $J' = 2, 4, 6$  son más intensas que las correspondientes a transiciones entre  $J = 0$  y  $J' = 1, 3, 5$ .

En cristales uniaxiales, tal como es el caso de los dobles wolfratos tetragonales, podemos distinguir tres tipos de espectros en base a la orientación del eje cristalográfico **c** del cristal (que coincide con el eje óptico) con respecto a los vectores campo eléctrico **E** y campo magnético **H** de la luz:

Espectros  $\pi \implies \mathbf{E} // \mathbf{c}; \mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ .  
 Espectros  $\sigma \implies \mathbf{E} \perp \mathbf{c}; \mathbf{H} // \mathbf{c}$ .  
 Espectros  $\alpha \implies \mathbf{E} \perp \mathbf{c}; \mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (**c**/**k** vector de propagación de la luz).

Las reglas de selección aplicadas a los niveles de energía de los lantánidos en una determinada simetría cristalina han dado lugar a tablas en las que se determina la polarización en que una transición será observable en función de la representación irreducible que caracterice los estados inicial y final. La Tabla 3.5 presenta esta clasificación para un sitio de red con simetría  $S_4$  que es el caso de las posiciones ocupadas por los lantánidos en los dobles wolfratos de Sodio.

RI	Dipolar eléctrica			Dipolar magnética		
 I  F	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{3,4}$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_{3,4}$
$\Gamma_1$	-	$\pi$	$\sigma, \alpha$	$\sigma$	-	$\pi, \alpha$
$\Gamma_2$	$\pi$	-	$\sigma, \alpha$	-	$\sigma$	$\pi, \alpha$
$\Gamma_{3,4}$	$\sigma, \alpha$	$\sigma, \alpha$	$\pi$	$\pi, \alpha$	$\pi, \alpha$	$\sigma$

**Tabla 3.5.** Polarización esperada para las transiciones electrónicas entre diferentes representaciones irreducibles (RI) del grupo puntual  $S_4$ , según su carácter dipolar eléctrico o dipolar magnético. Los guiones indican transiciones no permitidas. I y F son los subniveles inicial y final de la transición.

En el sitio  $S_4$ , las transiciones dipolar eléctricas entre niveles con la misma representación irreducible no están permitidas, ni tampoco las transiciones dipolar magnéticas entre niveles con representación irreducible  $\Gamma_1$  a  $\Gamma_2$  o a la inversa. Para otras simetrías (por ejemplo  $C_1$  o  $C_2$ ), todas las transiciones son observables en cualquier polarización debido a que las representaciones irreducibles son únicas.

### 3.3.1.A. Teoría Judd-Ofelt sobre las transiciones electrónicas en lantánidos <sup>9,10</sup>

En torno a 1962, Judd y Ofelt desarrollaron independientemente una teoría capaz de simplificar el cálculo de las probabilidades de transición electrónicas de los lantánidos. Para realizar esta simplificación se basaron en una serie de aproximaciones que experimentalmente han demostrado ser válidas para la mayoría de los lantánidos.

1.-El desdoblamiento energético de los niveles excitados es pequeño en comparación con la separación de energías entre el estado excitado y el fundamental. Puesto que el desdoblamiento depende de  $J$ , esto implica que la energía del estado excitado no depende del número cuántico  $J$ .

2.-Los estados excitados están completamente degenerados excepto en  $n$  y  $l$ .

3.-Todos los niveles Stark del estado fundamental están igualmente poblados.

Con estas aproximaciones, la fuerza de oscilador  $f$ , proporcional a la intensidad de una transición electrónica entre 2 niveles, queda reducida a una expresión en función de los llamados elementos reducidos de matriz  $|\langle \psi | U^{(\lambda)} | \psi \rangle|^2$  y de unos parámetros fenomenológicos,  $\Omega_k$ , que contienen las contribuciones del Campo Cristalino, las integrales radiales y las separaciones energéticas entre configuraciones. Estos parámetros son, por tanto, dependientes de cada combinación ión-matriz y no tienen un significado físico inmediato. La fuerza de oscilador dipolar eléctrica,  $f_{DE}$ , para una transición  $JJ'$  se describe según la expresión:

$$f_{DE} = \chi \left[ \frac{8\pi^2 mc}{h} \right] \frac{1}{3\bar{\lambda}(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle \right|^2 \quad (3.19)$$

donde  $\Omega_{\lambda}$  son los *parámetros de Judd-Ofelt*, medidos en  $\text{cm}^2$  y  $\bar{\lambda}$  es el centro de gravedad de la transición  $JJ'$  considerada, calculado con la expresión  $(\bar{\lambda})^{-1} = \frac{\sum_i \Gamma_i / \lambda_i}{\sum_i \Gamma_i}$ ,

siendo  $\Gamma_i$  el área bajo cada componente Stark del multiplete y  $\lambda_i$  la posición de cada componente.

Se define la intensidad de línea,  $S$ , para una transición dipolar eléctrica entre los multipletes  $J$  y  $J'$  como:

$$S(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle f^N \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle \right|^2 \quad (3.20)$$

con lo que la probabilidad de transición o fuerza de oscilador para transiciones dipolares eléctricas entre los estados  $J$  y  $J'$  resulta

$$f_{DE} = \chi \frac{8\pi^2 mc}{3\bar{\lambda}h(2J+1)} S(JJ') \quad (3.21)$$

Los elementos reducidos  $|U^{(\lambda)}|$ , se consideran independientes de la matriz en la que se encuentra el ión y están tabulados para los lantánidos en disolución acuosa o  $\text{LaF}_3$ . <sup>11,12</sup>



Puesto que cada valor  $\Omega_\lambda$  está pesado por el elemento de matriz reducido asociado a él,  $U^\lambda$ , y para muchas transiciones se cumple que  $U^6 > U^4 > U^2$ , normalmente el parámetro  $\Omega_6$  es el que queda mejor definido y  $\Omega_2$  el peor.

Existen transiciones para las que  $\Omega_2$  alcanza un valor elevado, denominadas transiciones hipersensitivas, caracterizadas por ser muy sensibles al entorno del lantánido. Cuando se incluye más de una transición hipersensitiva en el ajuste de los parámetros Judd-Ofelt, éste mejora considerablemente.

Una vez que se han determinado los parámetros de Judd-Ofelt para una combinación ión-cristal dada podemos describir procesos y parámetros de la emisión óptica. La probabilidad de emisión espontánea para una transición  $J \rightarrow J'$ , puede expresarse en función de los parámetros de Judd-Ofelt como:

$$A_{DE}(JJ') = \chi \left[ \frac{16\pi^3 e^2}{3h\epsilon_0 \lambda^3} \right] \frac{n^2}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^n \alpha [SL] J \| U^{(\lambda)} \| f^n \alpha' [S'L'] J' \rangle \right|^2 \quad (3.22)$$

Por lo general, la intensidad de las transiciones dipolares magnéticas es más débil; sin embargo en algunos casos pueden ser importantes y competir con las eléctricas, sobre todo si estas últimas no están permitidas. El operador momento dipolar magnético  $M$  viene dado por la expresión:

$$M = -\frac{eh}{4\pi mc} \sum_i (L_i + 2S_i) \quad (3.23)$$

La fuerza de oscilador dipolar magnética teórica ( $f_{DM}$ ) se expresa como:

$$f_{DM} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)n^2} (\chi_{DM} S_{DM}) \quad (3.24)$$

donde  $\chi_{DM} = n^3$ . De otra parte, la intensidad de línea dipolar magnética,  $S_{DM}$ , entre estados en la aproximación de acoplamiento intermedio resulta:

$$S_{DM} = \left( \frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 \left| \langle 4f^N (\gamma SL) J \| L + 2S \| 4f^N (\gamma' S' L') J' \rangle \right|^2 \quad (3.25)$$

Los elementos de matriz  $L+2S$  se pueden calcular a partir de la expresión de Carnall.<sup>13</sup> En el apéndice A se muestran las expresiones para su obtención.

Siguiendo el mismo razonamiento empleado para las transiciones dipolares eléctricas, puede definirse la probabilidad teórica de transición dipolar magnética como:

$$A_{DM}(J, J') = \frac{32\pi^3 c \alpha_f}{3\lambda^3 (2J+1)} (\chi_{DM} S_{DM}) = \frac{2\pi n^2 c^2}{\epsilon_0 mc \lambda^2} f_{DM} \quad (3.26)$$

Normalmente uno de los dos mecanismos de transición (DE o DM) domina. No obstante, en el caso de que ambos tengan intensidades parecidas la fuerza de oscilador total puede escribirse como suma de las dos según la siguiente Ecuación:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J+1)n^2} (\chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM}) \quad (3.27)$$

La probabilidad de transición radiativa total se expresa de la siguiente forma:

$$A(J, J') = A_{DE}(J, J') + A_{DM}(J, J') = \frac{32\pi^3 c \alpha_f}{3\lambda^3 (2J+1)} (\chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM}) \quad (3.28)$$

La Ecuación 3.28 permite evaluar las probabilidades de emisión espontánea a todos los niveles  $J'$  con energías inferiores al inicial ( $J$ ). A partir de estas probabilidades puede calcularse

1.-El *coeficiente de distribución de la luminiscencia (Branching ratio)*,  $\beta_{J,J'}$ , que indica la forma en la que se reparte la desexcitación electrónica entre distintos niveles  $J'$ , cuando un nivel excitado  $J$  se desexcita. Se expresa en función de la probabilidad de emisión espontánea como:

$$\beta_{J,J'} = \frac{A_{J,J'}}{\sum_{J'} A_{J,J'}} \quad (3.29)$$

2.-La *vida media radiativa*,  $\tau_{RAD}$  de un multiplete  $J$  se calcula a partir de los valores  $A(J, J')$  aplicando la siguiente ecuación:

$$\tau_{RAD,J} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{J,J'}} \quad (3.30)$$

Tanto los coeficientes de distribución de la luminiscencia como la vida media son parámetros accesibles experimentalmente y, en consecuencia, el acuerdo entre los valores calculados y los experimentales permite comprobar la bondad del cálculo realizado.

El éxito de la teoría Judd-Ofelt radica en que conecta los cálculos teóricos con los resultados experimentales. De esta forma, la absorción integrada de una banda en un espectro experimental se define como:

$$\Gamma = \frac{c}{\lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{c}{\lambda^2} \Gamma_{JJ'} \quad (3.31)$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción. A partir de la absorción integrada se calcula la fuerza de oscilador experimental,  $f_{EXP}$ , como:

$$f_{EXP} = \frac{2mc}{\alpha_f h N \lambda^2} \Gamma_{JJ'} = \frac{4\epsilon_0 mc^2}{Ne^2 \lambda^2} \Gamma_{JJ'} \quad (3.32)$$

donde  $N$  es la concentración del ión absorbente, que usualmente se mide en  $\text{cm}^{-3}$ . La fuerza de oscilador experimental incluye todas las contribuciones (dipolar eléctrica, dipolar magnética, cuadrupolar eléctrica, etc.). Para el cálculo de los parámetros de JO es necesario separar la parte dipolar eléctrica.

La contribución cuadrupolar eléctrica y superiores se desprecian debido a su escasa intensidad. Por tanto se llega a que  $f_{DE,EXP} = f_{EXP} - f_{DM}$  donde  $f_{DM}$  se definió en 3.24. Una vez conocida la fuerza de oscilador dipolar eléctrica experimental, se define la intensidad de línea experimental,  $S_{EXP}$ , a partir de las ecuaciones 3.21 y 3.32 como:

$$S_{EXP,JJ'} = \frac{1}{\chi} \frac{3h\varepsilon_0 c(2J+1)}{2\pi^2 N e^2 \lambda} \Gamma_{JJ'} \quad (3.33)$$

Los parámetros  $\Omega_k$  se obtienen a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la expresión:

$$\sum_J (S_{TEO,JJ'} - S_{EXP,JJ'})^2 \quad (3.34)$$

donde,  $S_{TEO,JJ'}$  se obtiene de la Ecuación 3.20. La condición del ajuste se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial \Omega_\lambda} \sum_{J=1}^q (S_{TEO,JJ'} - S_{EXP,JJ'})^2 = 0 \quad (3.35)$$

donde  $\lambda = 2, 4, 6$  corresponde a  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  respectivamente y  $J = 1 \rightarrow q$  se extiende a todas las absorciones determinadas experimentalmente.

La calidad del ajuste viene dada por la desviación mínima cuadrática:

$$RMS = \left[ \sum_{i=1}^q \frac{(S_{EXP} - S_{CAL})^2}{q - p} \right]^{1/2} \quad (3.36)$$

donde  $q$  es el número de transiciones observadas y  $p = 3$  es el número de parámetros a calcular.

Una vez conocidos los valores de los parámetros de Judd-Ofelt para la absorción, éstos se utilizan como ya hemos indicado antes (ver Ecuación 3.28) en el cálculo de las probabilidades de emisión,  $A_{JJ'}$ , entre los diferentes multipletes  $^{2S+1}L_J$ .

La teoría JO fue desarrollada para materiales isótropos tales como las soluciones acuosas de  $\text{LnF}_3$  y no considera la anisotropía de la absorción ni de la emisión. Si la absorción óptica del ión activo es dicróica, esto es, si la intensidad de la absorción de luz depende de la orientación de la polarización de la luz incidente respecto a los ejes de simetría del ión activo, la absorción integrada debe promediarse.

En materiales uniáxicos el cálculo puede realizarse promediando la absorción experimental:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\pi + 2\Gamma_\sigma}{3} \quad (3.37)$$

donde  $\Gamma_\pi$  y  $\Gamma_\sigma$  representan las absorciones integradas correspondientes a luz polarizada en  $\pi$  y  $\sigma$ . El caso de  $\sigma$  contribuye doblemente debido a que los ejes **a** y **b** del material uniáxico son equivalentes. En cada caso  $S_{EXP}$  se calcula mediante la Ecuación 3.33 teniendo en cuenta el índice de refracción adecuado a cada polarización y que al usar la relación que une  $\Gamma$  con  $S_{EXP}$ , se debe evaluar una contribución promedio del factor  $\chi$  que involucra al índice de refracción:

$$\chi = \frac{\chi_{\pi} + 2\chi_{\sigma}}{3} \quad (3.38)$$

donde,

$$\chi_{\pi,\sigma} = \frac{(n_{\pi,\sigma}^2 + 2)^2}{9n_{\pi,\sigma}} \quad (3.39)$$

siendo  $n_{\pi}$ ,  $n_{\sigma}$ , los índices de refracción ordinario y extraordinario correspondientes a las direcciones del cristal paralelas a los ejes del ión activo.

### 3.3.1.B. Método Fuchtbauer-Ladenburg

El método Fuchtbauer-Ladenburg es una manera alternativa de calcular el valor de la vida media radiativa de un ión, si bien también puede utilizarse en dirección inversa para el cálculo de la sección eficaz de emisión, cuando la vida media es conocida.

Partiendo de un valor promedio de la sección eficaz de emisión, que para materiales tetragonales se expresa como  $\langle\sigma_E\rangle = (2\sigma_{E,\sigma} + \sigma_{E,\pi})/3$  la expresión para evaluar la vida media radiativa es :

$$\tau_{\text{RAD}} = \frac{1}{8\pi c n^2} \int \frac{\langle\sigma_E(\lambda)\rangle}{\lambda^4} d\lambda \quad (3.40)$$

### 3.3.2. TRANSICIONES NO RADIATIVAS

La desexcitación electrónica desde un multiplete  $J$  puede ocurrir de manera radiativa (con emisión de luz) o bien de forma no radiativa (en ausencia de emisión de radiación). Este apartado se dedica a describir los procesos de relajación no radiativos. La probabilidad total de desexcitación  $W_J$  es la suma de ambas probabilidades, radiativa,  $W_{J,\text{RAD}}$  y no radiativa,  $W_{J,\text{NRAD}}$ :

$$W_J = W_{J,\text{RAD}} + W_{J,\text{NRAD}} \quad (3.41)$$

El tiempo de decaimiento que caracteriza la cinética experimental de relajación electrónica,  $\tau_{\text{EXP}}$ , así como la vida media radiativa,  $\tau_{\text{RAD}}$ , son los inversos de las probabilidades de desexcitación total y radiativa, respectivamente,  $W = 1/\tau$ . De esta manera la probabilidad de desexcitación no radiativa puede calcularse experimentalmente como

$$W_{J,\text{NRAD}} = \frac{1}{\tau_{J,\text{EXP}}} - \frac{1}{\tau_{J,\text{RAD}}} \quad (3.42)$$

Los procesos de desexcitación no radiativos son responsables de que el tiempo de decaimiento experimental sea menor que la vida media radiativa,  $\tau_{\text{EXP}} < \tau_{\text{RAD}}$ .

La Ecuación 3.42 muestra que el cálculo experimental de la probabilidad de desexcitación no radiativa se basa en la comparación de la vida media experimental con el cómputo de la probabilidad radiativa. En algunos lantánidos la energía de diversos

multipletes es tan próxima que la población electrónica del estado excitado se reparte entre ellos. Esta redistribución de la población electrónica es fuertemente sensible a la temperatura. Ejemplo de esta situación son los multipletes  $^5F_4 + ^5S_2$  del  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $^3F_2 + ^3F_3$  del  $\text{Tm}^{3+}$ , o  $^3P_1 + ^3P_0$  del  $\text{Pr}^{3+}$ . En este caso, la probabilidad de transición radiativa debe promediarse entre ambos multipletes mediante la expresión

$$W_{J,\text{RAD}}(T) = \frac{\sum_i W_i g_i \exp(-\Delta_i / k_B T)}{\sum_i g_i \exp(-\Delta_i / k_B T)} \quad (3.43)$$

donde  $W_i$  es el valor de la probabilidad radiativa del nivel  $i$ , con degeneración  $g_i$  y separado del nivel de menor energía la cantidad  $\Delta_i$ .

A continuación revisamos brevemente diversos procesos no radiativos que usualmente terminan transfiriendo la energía a la red cristalina en forma de fonones.

### 3.3.2.A. Relajación multifonónica<sup>14</sup>

El gap de energía ( $\Delta E$ ) entre un multiplete  $J$  y su inmediatamente inferior puede salvarse de manera no radiativa mediante intercambio de fonones con el entorno cristalino. La probabilidad de este proceso depende de forma inversamente exponencial con  $\Delta E$ , y se expresa mediante la *ley del gap*:

$$W_{J,\text{NRAD}} = \beta \exp(-n) \approx \beta \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3.44)$$

Las constantes  $\beta$  y  $\alpha$ , son características de la matriz cristalina y no del lantánido considerado y se asume que el número de fonones emitidos,  $n$ , se relaciona con la mayor energía de los fonones de la red cristalina,  $\hbar\omega_{\text{max}}$ , en la forma  $n \approx \Delta E / \hbar\omega_{\text{max}}$ . La probabilidad de desexcitación multifonónica está adicionalmente activada térmicamente.

Si  $n$  es el número de fonones de igual energía generados en la desexcitación, con un factor de ocupación  $N_0$  y  $W_0$  es la interpolación de  $W$  a  $T = 0\text{K}$ , se cumple:

$$W_{J,\text{NRAD}}(T) = W_0 (1 + N_0)^n \quad (3.45)$$

donde el factor de ocupación para un fonón de energía dada se corresponde a la distribución de Bose-Einstein:

$$N_0 = (\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1)^{-1} \quad (3.46)$$

Sustituyendo la expresión 3.46 en la Ecuación 3.45 obtenemos que la dependencia de la probabilidad de desexcitación multifonónica con la temperatura está dada por:

$$W_{J,\text{NRAD}}(T) = W_0 \left( \frac{\exp(\hbar\omega / k_B T)}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} \right)^n \quad (3.47)$$

A menudo la hipótesis de que sólo se emiten fonones de una única energía no es válida y hay que considerar la contribución de fonones con distintos valores de la energía. Esta situación puede tenerse en cuenta modificando la Ecuación 3.45 en la forma:

$$W_{J,J'}(T) = W_0 \prod_i (N_0^i + 1)^{n_i} \quad (3.48)$$

donde el índice  $i$ , se corresponde con los distintos grupos de fotones con la misma Energía.

### 3.3.2.B. Transferencia de energía entre iones <sup>15</sup>

En el intercambio o transferencia de energía entre iones, interviene un ión excitado o *dador* (también denominado sensibilizador) que cede su energía a otro ión, denominado *aceptor* (también llamado activador), el cual promocionará a un estado excitado. A menudo el dador y el aceptor son el mismo lantánido y su diferencia radica sólo en su estado de excitación. La transferencia puede ser directa, con traspaso de energía de un ión a otro sin la intervención de terceros iones o de la red; o mediante migración de la energía, cuando el dador y el aceptor están alejados entre sí, y la excitación viaja a través bien de la red o de otros dadores hasta que la distancia dador final - aceptor es la adecuada para proceder a la cesión directa de energía. Entre una situación y la otra, existen casos intermedios, donde hay difusión parcial a entornos cercanos seguida de relajación directa. Estas situaciones son usualmente muy sensibles a la concentración del lantánido activo en el cristal.

La transferencia de energía entre dos iones se denomina *resonante* cuando los estados electrónicos del dador y del aceptor tienen energías muy parecidas. La Figura 3.3.A muestra esta situación. En este caso, los espectros de emisión del dador y de absorción del aceptor solapan significativamente; sin embargo la cesión de energía se produce sin emisión de ningún fotón. Esta condición de solapamiento puede expresarse matemáticamente como

$$\int_0^{\infty} f_{EMI}^{Dador}(\nu) f_{ABS}^{Aceptor}(\nu) d\nu \neq 0 \quad (3.49)$$

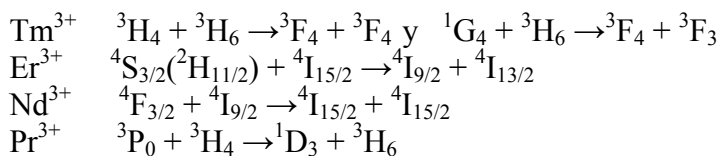
donde  $f$  son las funciones de línea de ambos iones.

Cuando los niveles de energía del dador y aceptor no están en posiciones próximas, la transferencia de energía aún es posible gracias a la absorción o emisión de fonones. La Figura 3.3.B presenta esquemáticamente esta situación. Este mecanismo es en muchas matrices preferente a la emisión fluorescente. En los dobles wolfratos, con energía máxima de fonón en torno a  $900 \text{ cm}^{-1}$ , esto permite conectar niveles con diferencia energética entre  $1000$  y  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Numerosos lantánidos como el  $\text{Tm}^{3+}$  o el  $\text{Nd}^{3+}$  reúnen las condiciones anteriores para que este proceso sea posible.

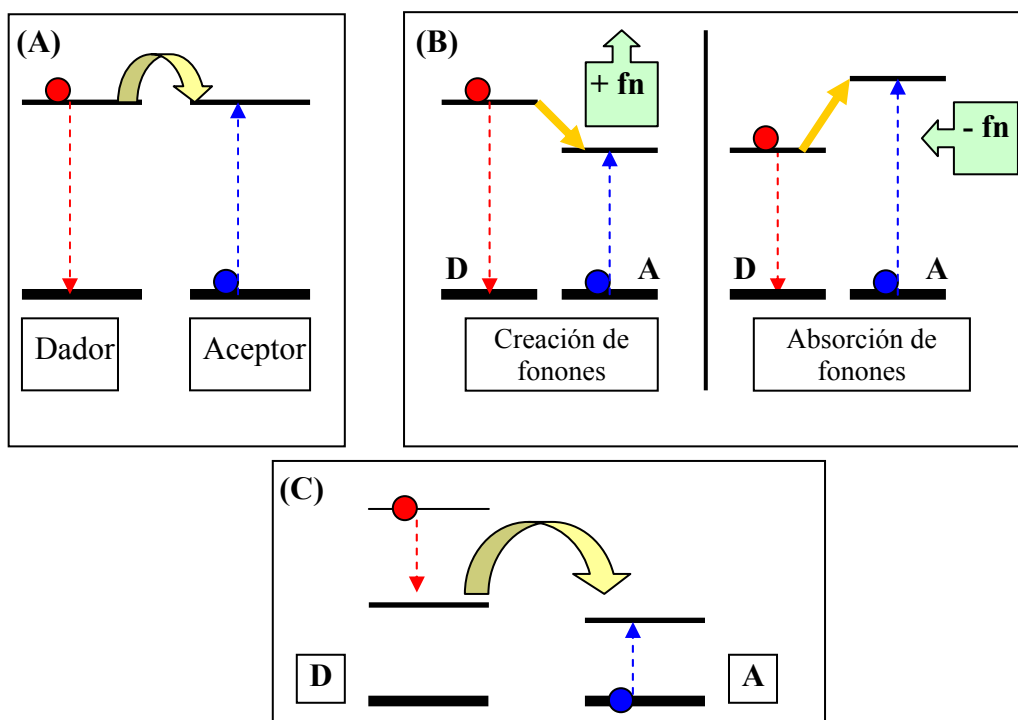
Otro mecanismo de transferencia de energía se da cuando dos iones vecinos, uno en su estado excitado y otro en su estado fundamental, interactúan transfiriendo la

energía de tal modo, que ambos quedan en estados excitados intermedios, como se aprecia en la Figura 3.3.C. El resultado es el despoblamiento del nivel excitado de uno de los iones, con una reducción apreciable tanto de la luminiscencia desde este nivel como de su vida media. Este efecto se denomina relajación cruzada y es muy sensible a la concentración del lantánido que actúa como dador / aceptor.

Algunos ejemplos de este mecanismo ocurren en los siguientes lantánidos:



Los procesos de relajación cruzada son factores a tener en cuenta en las aplicaciones láser de los cristales dopados con tierras raras. En ocasiones, pueden despoblar niveles básicos del proceso láser. En otros casos, como en algunos esquemas de relajación cruzada del Tm, pueblan el nivel de emisión en 1.9  $\mu\text{m}$ ,  $3\text{F}_4$ .



**Figura 3.3.** Mecanismos de transferencia de energía entre iones. (A) Transferencia resonante. (B) Transferencia asistida por fonones. (C) Relajación cruzada.

**A) Probabilidad de transferencia directa dador-aceptor.** La transferencia de energía entre dos iones, un dador y un aceptor, fue modelizada por Förster,<sup>16</sup> suponiendo una interacción de tipo dipolo-dipolo entre los dos iones. Así, definió la tasa de transferencia en función del Hamiltoniano de interacción ( $H_{INT}$ ) y la densidad de estados de los niveles implicados ( $\rho_E$ ).

$$W_{D \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle D^e A^0 | H_{INT} | D^0 A^e \rangle \right|^2 \rho_E \quad (3.50)$$

Los índices  $e$  y  $0$  indican el estado excitado y el fundamental tanto del dador (D) como del aceptor (A). La probabilidad de transferencia,  $W$ , puede expresarse en función de la distancia entre iones  $R$ ; de esta forma, y manteniendo la interacción dipolo-dipolo como la dominante, se tiene:

$$W_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (3.51)$$

Los parámetros  $\tau_D$  y  $R_0$ , son la vida media del dador (incluyendo la probabilidad de desexcitación no radiativa) y la distancia crítica de transferencia, respectivamente. La distancia crítica se corresponde con la distancia entre el dador y el aceptor para la cual la probabilidad de transferencia de energía sea igual a la probabilidad de desexcitación del dador.

La extensión de la teoría para considerar interacciones multipolares, fue realizada por Dexter,<sup>17</sup> quien demostró la validez de la expresión 3.51, modificando el exponente del cociente de distancias ( $s$ ), tal como se indica en la Tabla 3.6:

Interacción	$s$
Dipolo – dipolo	6
Dipolo – cuadrupolo	8
Cuadrupolo - cuadrupolo	10

**Tabla 3.6.** Parámetro  $s$  del cociente  $(R_0/R)^s$  para la modificación de la teoría de transferencia de energía dador-aceptor, considerando distintos tipos de interacciones.

La teoría anterior puede utilizarse cuando la interacción sólo comprende dos iones. En general, cuando existe un número grande de iones repartidos a lo largo de la red, se han propuesto diferentes modelos para promediar la interacción entre iones.

Uno de los más conocidos es el *modelo de Inokuti-Hirayama*.<sup>18</sup> Partiendo de un ión dador, en torno al cual, en geometría esférica, se distribuyen de forma aleatoria los aceptores, es posible obtener la disminución temporal en la intensidad de luz emitida por los dadores como resultado de la transferencia a los aceptores, según la ecuación:

$$I(t) = I(t=0) \exp(-t/\tau_{\text{RAD}}) \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \left( \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_V} \exp(-t W_{D \rightarrow A}(R)) R^2 dR \right)^N \quad (3.52)$$

siendo  $R$  el radio de la esfera de volumen  $V$  donde se distribuyen los aceptores, cuyo número es  $N$ ;  $\tau_{\text{RAD}}$  es la vida media radiativa del dador.

Después de sustituir el resultado obtenido para  $W$  con la Ecuación 3.51, puede expresarse la intensidad de luz emitida con el tiempo en función de la concentración de aceptores  $c$  contenidos en una esfera de radio  $R$  (el equivalente para  $R_0$  es  $c_0$ ) como:

$$I(t) = I(t=0) \exp \left( -\frac{t}{\tau_{\text{RAD}}} - \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_0} \left( \frac{t}{\tau_{\text{RAD}}} \right)^{3/s} \right) \quad (3.53)$$

El parámetro  $s$ , tiene en cuenta la naturaleza de la interacción dador-aceptor, por lo que la ecuación anterior es un buen método para evaluar de forma experimental la



interacción dominante, del tipo dipolo-dipolo u otras.<sup>19</sup> Para ello se representa gráficamente el  $\ln(I/I_0) + (t/\tau_{\text{RAD}})$  frente  $t^{3/s}$ . Esta representación debe dar lugar a una recta, de cuyo ajuste puede extrapolarse el valor de  $s$  que corresponda al mecanismo de transferencia.

Cuando la concentración de dadores o aceptores es suficientemente grande ocurre que la energía migra de dador en dador (o de aceptor en aceptor) antes (o después) de que se produzca la transferencia dador-aceptor final. Normalmente, la transferencia entre dadores (o aceptores) es un proceso rápido debido a la resonancia de sus niveles electrónicos. En estas circunstancias la Ecuación 3.53 deja de ser válida y, aunque el resultado final es analíticamente complicado, para tiempos suficientemente largos y suponiendo interacción de tipo dipolo-dipolo, la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia obedece a una ley tipo:

$$I(t) = I(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s} - \frac{t}{\tau_D}\right) \quad (3.54)$$

donde  $\tau_s$  es el tiempo de desexcitación de los dadores, incluyendo la relajación multifonónica y  $\tau_D$  es el tiempo de difusión entre dadores (o aceptores).

**B) Probabilidad de transferencia limitada por difusión.** Cuando las tiempos de relajación de los dadores y aceptores son parecidos entre sí y del mismo orden que el tiempo de difusión, la Ecuación 3.54 puede aplicarse, teniendo en cuenta que el tiempo de difusión entre dadores debe escribirse como:

$$\frac{1}{\tau_D} = VN_S N_A \quad (3.55)$$

donde  $N_S$  y  $N_A$  son las concentraciones de los dadores y aceptores respectivamente y  $V$  es una constante relacionada con la distancia crítica dador-aceptor y con la constante de difusión de energía entre dadores. En el caso frecuente de que la transferencia sea de tipo resonante, se cumple que  $1/\tau_D \sim N^2$ , donde  $N$  es la concentración de lantánido.

**C) Probabilidad de transferencia por difusión rápida.** Para concentraciones de sensibilizador grande, la distancia dador-dador se hace pequeña y eventualmente se alcanza la mínima distancia permitida por la red cristalina. En estas circunstancias el tiempo de difusión es extremadamente pequeño y la Ecuación 3.54 está dominada por el término difusivo. De esta forma, la dependencia temporal de la intensidad de la luminiscencia mantiene la forma de una exponencial simple,  $I = I(t=0)\exp(-t/\tau_D)$ , donde el tiempo de difusión es proporcional al inverso de la concentración de aceptores.

$$\frac{1}{\tau_D} = VN_A \quad (3.56)$$

o bien  $1/\tau_D \sim N^2$ , donde  $N$  es la concentración de lantánido, para el caso en que el dador y el aceptor sean el mismo ión.

### 3.3.3. AUMENTO DE FRECUENCIA (UP-CONVERSION)

Los fenómenos de aumento de frecuencia de los fotones emitidos con respecto a los absorbidos se conoce generalmente por el término anglosajón de *up-conversion*. Estos fenómenos son de gran interés en la actualidad ya que permiten la utilización de diodos

infrarrojos para la emisión de luz visible, e incluso para la implementación de láseres en el visible.

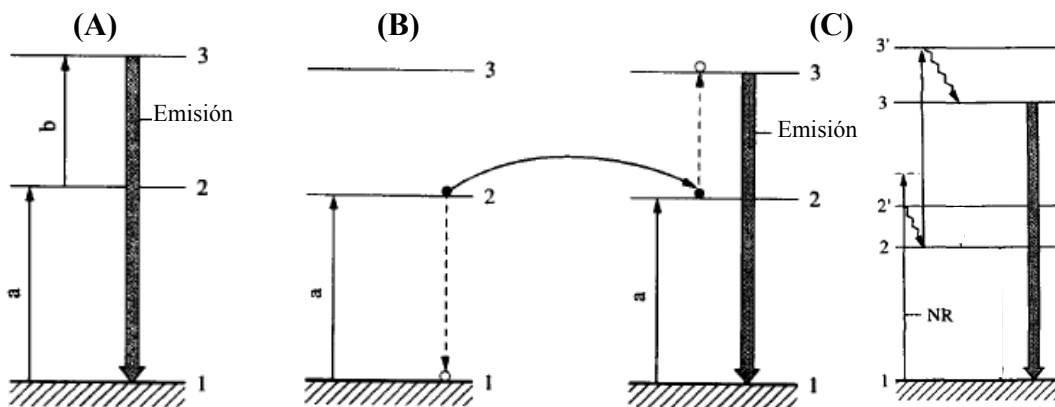
Básicamente se han descrito tres tipos de fenómenos de *up-conversion*:

- 1.-Los que involucran la absorción desde estados excitados. Figura 3.4A.
- 2.-Los producidos por transferencia de energía entre iones vecinos. Figura 3.4B.
- 3.-Los denominados “*up-conversion*” por avalancha.<sup>20</sup> Figura 3.4C.

El *up-conversión* por absorción desde estados excitados implica la absorción secuencial de dos fotones independientes ( $a$  y  $b$ ). El primero excita el ión a un estado intermedio y el segundo es absorbido por el electrón en ese estado para ser promocionar hasta un estado aún con más energía. Ambos fotones absorbidos no necesariamente tienen que poseer la misma energía, siendo posible que ocurra cierta desexcitación multifonónica entre estados excitados intermedios. La eficiencia de conversión es linealmente proporcional a la concentración del ión ópticamente activo.

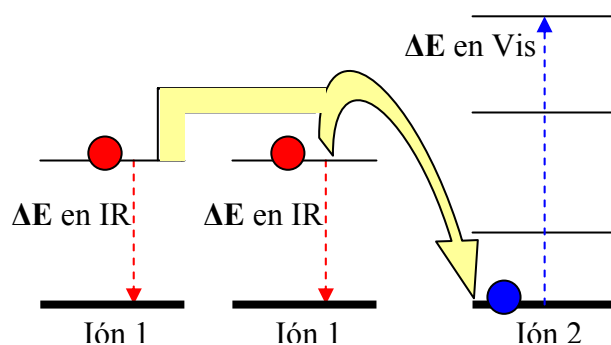
En el *up-conversion* asistido por transferencia de energía, el estado excitado intermedio de dos iones próximos (no necesariamente de la misma naturaleza) se puebla mediante absorción de fotones de la misma energía. En este estado uno de los iones transfiere su energía al otro, que resulta excitado hasta un estado de energía mayor que la energía individual de los fotones absorbidos. La desexcitación al estado fundamental de este segundo ión produce fotones de mayor energía que los inicialmente absorbidos. La intensidad de la emisión depende de magnitud de la intensidad de luz absorbida,  $I_E \propto (I_A)^s$ , donde la potencia  $s$  es igual al número de fotones absorbidos por cada fotón emitido.

Los fenómenos de *up-conversión* por avalancha se caracterizan por la excitación electrónica a un estado metaestable. Desde este estado la excitación se relaja a uno de los niveles excitados del ión donde absorbe otro fotón de igual energía para excitarse hasta el nivel de mayor energía. La longitud de onda de la excitación viene determinada por la diferencia de energía entre los niveles intermedio y final de los estados excitados y el proceso requiere de un umbral de energía de excitación.



**Figura 3.4.** Mecanismos de *up-conversión*. (A) Absorción de estados excitados. (B) Transferencia de energía. (C) *Up-conversión* por avalancha.

Tanto el  $\text{Tm}^{3+}$  como el  $\text{Ho}^{3+}$  presentan procesos de *up-conversion*. Los canales de excitación típicos de estos iones serán descritos en las secciones siguientes. El  $\text{Yb}^{3+}$  al no tener estados excitados no presenta fenómenos de *up-conversion*. Sin embargo se ha reportado en distintos artículos un mecanismo de excitación cooperativa entre dos iones de  $\text{Yb}^{3+}$  como fuente de la transferencia de energía a un tercer ión (distinto al  $\text{Yb}^{3+}$ ), produciéndose un fenómeno similar al *up-conversión*, Figura 3.5. Este mecanismo presenta dos ventajas sobre los procesos de *up-conversion* que implican la absorción de estados excitados: no necesita de estados intermedios metaestables y no hay creación/supresión de fonones. Pero también se dan dos desventajas: necesita concentraciones de iones altas y el balance de energía entre el ión aceptor y los dadores debe ser más estricto, sin asistencia de fonones.



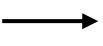



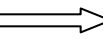

**Figura 3.5.** Conversión IR-Vis mediante excitación cooperativa entre iones.

### 3.4. LANTÁNIDOS TRIVALENTES DE INTERÉS LÁSER.

La mayor parte de los lantánidos trivalentes presentan alguna transición electrónica susceptible de generar emisión láser. Se han publicado diversos libros y trabajos de revisión que analizan en detalle las aplicaciones de los lantánidos trivalentes como medios láser.<sup>23,24,25,26,27,28</sup> Las características y eficiencia de la operación láser en distintos materiales depende de diversos factores. En general los haluros, incluidos fluoruros y cloruros presentan más canales láser que los óxidos. Esto es debido a que su energía máxima de fonón ( $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) es significativamente menor que la de los óxidos ( $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ); en consecuencia, la relajación multifonónica tiene menor incidencia en los primeros; sin embargo los cristales de haluros son frecuentemente higroscópicos y sus propiedades mecánicas son generalmente inferiores a las de los óxidos. Por ello, los cristales láser de haluros realmente disponibles son muy escasos, y en la práctica se limitan a compuestos como  $\text{Li}(\text{Y o Lu})\text{F}_4$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  y  $\text{CaF}_2$ .<sup>29,30</sup> Por su parte, los óxidos presentan mejores propiedades mecánicas y, dada su variedad, es posible encontrar cristales con mejor conductividad térmica.

Aquí nos limitaremos a revisar brevemente algunas de las propiedades espectroscópicas de los tres lantánidos de interés en este trabajo que, por orden de presentación en los Resultados Experimentales son:  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ . Adicionalmente, revisaremos las ventajas del dopado simultáneo con dos o más de estos iones.

La notación utilizada será la misma para todos los iones, en cuanto a transiciones electrónicas se refiere. La Tabla 3.7 contiene la simbología que se ha utilizado.

					
Bombeo – Absorción	Desexcitación no radiativa	Relajación cruzada	Emisión visible	Emisión Infrarroja	Transferencia de energía

**Ta**bla 3.7. Notación utilizada en la representación de las transiciones electrónicas en lantánidos.

### 3.4.1. $\text{Yb}^{3+}$

Su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^{13}$ . El  $\text{Yb}^{3+}$  posee un esquema de niveles extremadamente simple, ver Figura 3.6. En ausencia de campo magnético, el Campo del Cristal desdobla el multiple fundamental,  $^2F_{7/2}$  en un máximo de 4 niveles Stark, mientras que el multiplete excitado  $^2F_{5/2}$  se desdobla en 3 niveles Stark. La magnitud del desdoblamiento y la separación entre estos multipletes depende fuertemente de la intensidad del Campo del Cristal, CC. En cristales con baja intensidad de CC, p.e.  $\text{CsCdBr}_3$ , el desdoblamiento es inferior a  $200 \text{ cm}^{-1}$  y la separación entre los baricentros de los multipletes es aproximadamente de  $10100 \text{ cm}^{-1}$ . En cristales con CC fuerte, tal como el YAG o los sexquíóxidos ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$  o  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) estos valores alcanzan  $550 \text{ cm}^{-1}$  y  $10200 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Las bandas de absorción y emisión de este ión a temperatura criogénica presentan una anchura considerable debido a la interacción con la parte vibracional del Campo del Cristal. La vida media del nivel excitado varía entre  $300 \mu\text{s}$  y  $\approx 1 \text{ ms}$  según la matriz considerada.

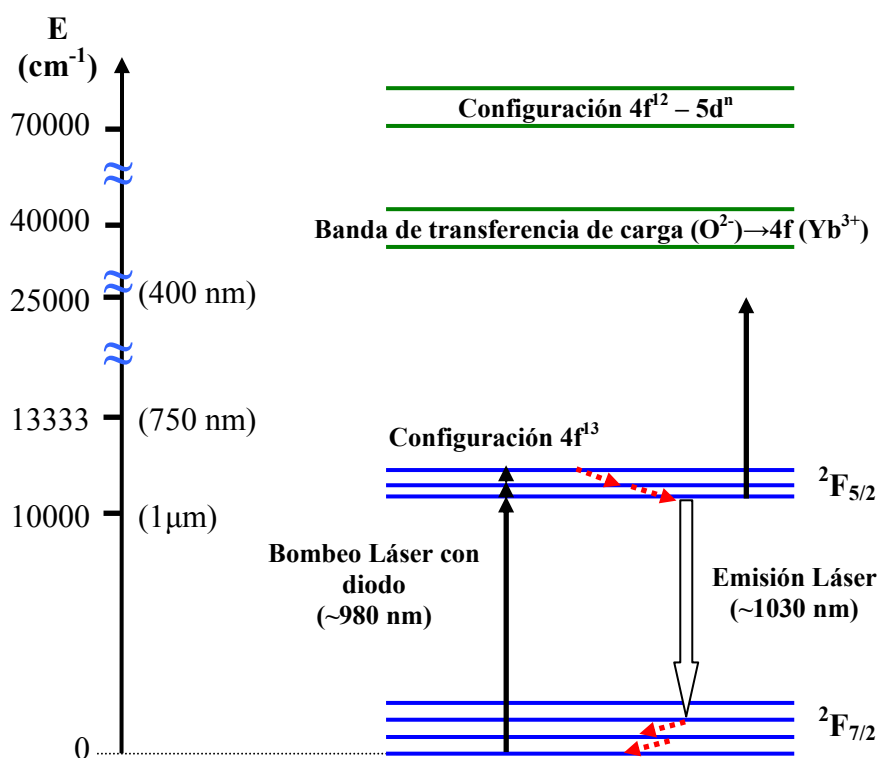
La transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  alrededor de  $\approx 1.05 \mu\text{m}$ , que es excitada en  $\approx 980 \text{ nm}$ , produce ganancia láser mediante un esquema de cuasi-tres niveles. El  $\text{Yb}^{3+}$  es uno de los lantánidos fluorescentes que presenta menor defecto cuántico. En el cristal  $\text{Li}_3\text{Gd}_3\text{Ba}_2(\text{MoO}_4)_8$  se consiguió emisión láser con sólo 0.75% de defecto cuántico, esto es con excitación en  $996.8 \text{ nm}$  y emisión en  $1003.8 \text{ nm}$ .<sup>31</sup> En los óxidos cristalinos más comunes el defecto cuántico entre la excitación y la emisión láser varía entre un 3% y 10%. La ausencia de estados excitados es beneficiosa ya que no existen pérdidas por *up-conversion*. La mayor dificultad de este ión en relación a su operación láser reside en las pérdidas ópticas asociadas a la absorción del nivel fundamental. Esta absorción también dificulta grandemente las medidas de vida media ya que la reabsorción de la fluorescencia produce valores mucho más grandes que los reales. Los logros láser anteriores al año 2000 fueron resumidos por W. F. Krupke.<sup>32</sup> Una visión más reciente del estado del conocimiento sobre la espectroscopia y aplicaciones del  $\text{Yb}^{3+}$  ha sido publicada en 2008 por G. Boulon.<sup>33</sup>

Existe cierta controversia respecto a las posibles pérdidas por transferencia de energía entre iones  $\text{Yb}^{3+}$  vecinos. Algunos autores reportan la presencia de luminiscencia cooperativa en verde asociada a pares  $\text{Yb-Yb}$ <sup>34,35,36</sup> y, en general, se observa una reducción drástica de la vida media al aumentar la concentración de Iterbio. Sin embargo, esta opinión no es universal. Otros autores sostienen que ambos efectos están asociados a la presencia de impurezas residuales, en particular  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . De hecho en los granates de Aluminio y Lantano y en el  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  se ha reportado prácticamente la misma vida media entre cristales con Yb diluido y en el compuesto estequiométrico en Yb.<sup>37,38</sup> Esto se ha conseguido utilizando productos químicos de calidad extrema (99.9999%) y crisoles diferentes al Platino.

Algunas otras características notables del  $\text{Yb}^{3+}$  en óxidos es la presencia de bandas de transferencia de carga desde los oxígenos ligandos a los niveles 4f del  $\text{Yb}^{3+}$ .

Esta fluorescencia se excita usualmente mediante rayos X y da lugar a dos bandas anchas de emisión en 350 nm y 500 nm, así como a la fluorescencia 4f-4f del  $\text{Yb}^{3+}$ .<sup>39</sup>

Las propiedades espectroscópicas y laser del  $\text{Yb}^{3+}$  en dobles wolframatos, tanto tetragonales<sup>40,41</sup> como monoclinicos,<sup>42,43,44</sup> han sido estudiadas con profusión. Los dobles wolframatos tetragonales presentan un Campo del Cristal medio, lo que lleva a desdoblamientos del orden de  $\approx 380$  y  $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$  para los multipletes  $^2\text{F}_{5/2}$  y  $^2\text{F}_{7/2}$  y a una separación entre ambos multipletes de  $\approx 10150 \text{ cm}^{-1}$ . La vida media del multiplete  $^2\text{F}_{5/2}$  en DW tetragonales con muy baja concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  está comprendida entre 350 y 400  $\mu\text{s}$  dependiendo de la matriz. Este valor disminuye al aumentar la concentración, pero incluso en el cristal  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  el valor medido fue de 182  $\mu\text{s}$ ,<sup>45</sup> lo que muestra que no existe una fuerte interacción Yb-Yb.



**Figura 3.6.** Esquema de niveles del  $\text{Yb}^{3+}$ , y transiciones principales.

**Notas:** Ver la Tabla 3.7 para consultar la notación de las flechas.

### 3.4.2. $\text{Tm}^{3+}$

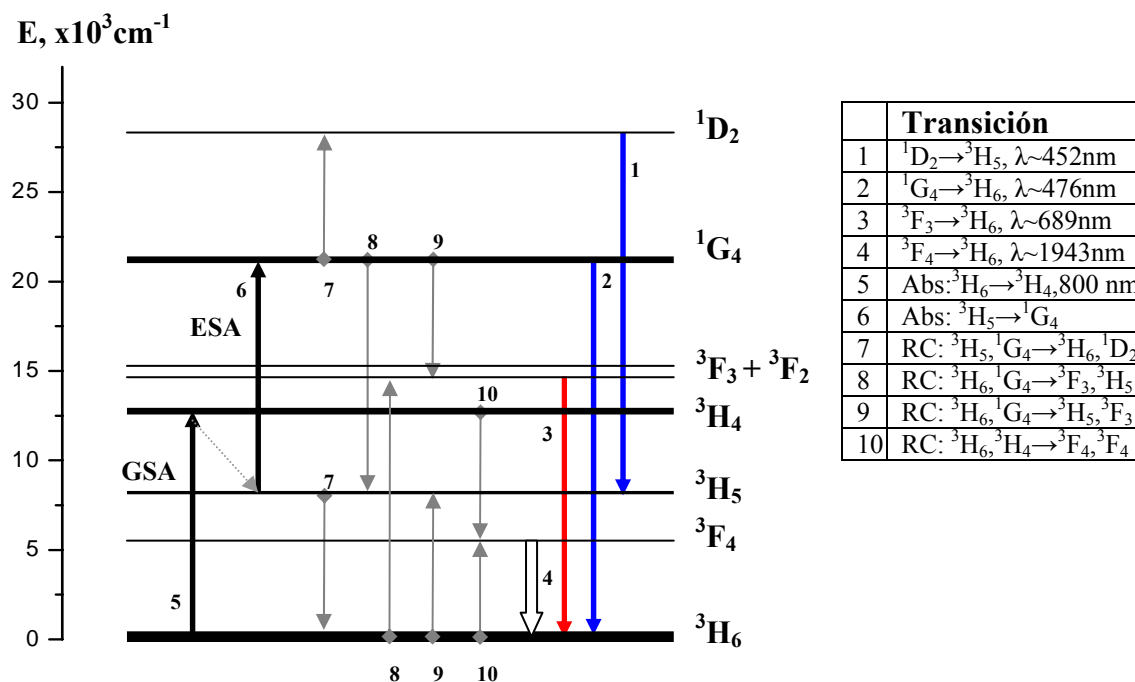
Su configuración electrónica es  $[\text{Xe}]4f^{12}$ . En algunos cristales transparentes se observa una transición interconfiguracional en el ultravioleta,  $4f^{12} \rightarrow 4f^{11}5d^1$ . El resto de bandas observadas corresponden a transiciones intraconfiguracionales, esto es,  $4f^{12} \rightarrow 4f^{12}$ . El  $\text{Tm}^{3+}$  posee un esquema rico en niveles de energía que presentan absorción tanto en el infrarrojo próximo como en el visible. La Figura 3.7 muestra este esquema. Debido al alto porcentaje de llenado del orbital 4f y al menor apantallamiento del Campo del Cristal, las bandas ópticas de absorción y emisión de este ión son comparativamente más anchas que en otros lantánidos. En fluoruros, el  $\text{Tm}^{3+}$  presenta hasta 14 canales de desexcitación electrónica que dan lugar a emisión laser. El número de estos canales se reduce en óxidos.

El canal más relevante en óxidos monocristalinos es el correspondiente a la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  en  $\approx 1.95 \mu\text{m}$ . Este canal puede excitarse a través de la absorción  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$  cuya sección eficaz de absorción es grande, típicamente  $\approx 1.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , con posterior relajación cruzada al multiplete  $^3\text{F}_4$  desde los niveles  $^3\text{H}_6$  y  $^3\text{H}_4$  de iones vecinos. Las mayores pérdidas de este canal láser son debidas a la reabsorción de la emisión óptica por el multiplete fundamental del  $\text{Tm}^{3+}$ .

Adicionalmente se ha observado emisión láser de  $\text{Tm}^{3+}$  en las siguientes longitudes de onda:  $\lambda \approx 2300 \text{ nm}$  ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ),<sup>46</sup>  $\lambda \approx 1580 \text{ nm}$  ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ),  $\lambda \approx 1500 \text{ nm}$  ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ),<sup>47</sup>  $\lambda \approx 800 \text{ nm}$  ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ),  $\lambda \approx 650 \text{ nm}$  ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ),  $\lambda \approx 510 \text{ nm}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ),  $\lambda \approx 486 \text{ nm}$  ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ )<sup>48</sup> y  $\lambda \approx 450 \text{ nm}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ). Los canales relacionados con los multipletes  $^1\text{D}_2$  y  $^1\text{G}_4$  pueden excitarse con láser de diodo infrarrojos mediante *up-conversion*.<sup>49</sup>

El fenómeno de *up-conversión* más característico del  $\text{Tm}^{3+}$  es la presencia de luminiscencia azul al excitar en  $800 \text{ nm}$ . Esta luminiscencia puede contener tanto la emisión  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  en  $480 \text{ nm}$  como la  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  en  $450 \text{ nm}$ . Ambas transiciones pueden excitarse con luz de  $800 \text{ nm}$ , poblando primero el multiplete  $^3\text{H}_4$  que usualmente se relaja al multiplete  $^3\text{H}_5$ , posteriormente ocurre la excitación hasta  $^1\text{G}_4$ , posible relajación a  $^3\text{F}_2$  y nueva excitación hasta  $^1\text{D}_2$ .

La espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  está razonablemente bien documentada en algunos óxidos monocristalinos, por ejemplo en los granates de Aluminio y tierra rara (TR), o en los vanadatos de tierras raras,  $\text{TRVO}_4$ .<sup>50</sup> Así mismo, en los últimos años se ha avanzado de manera significativa en el conocimiento de sus propiedades en los dobles wolfratos monoclínicos,  $\text{KTR}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>43, 51, 52, 53</sup> En este trabajo se tratan específicamente las propiedades espectroscópicas y láser de los dobles wolfratos y dobles molibdatos tetragonales. A lo largo de la realización del trabajo diversos autores han contribuido en paralelo al aumento del conocimiento sobre la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  en estos monocristales de DW y DMO.<sup>54,55,56,57,58,59,60,61,62</sup>



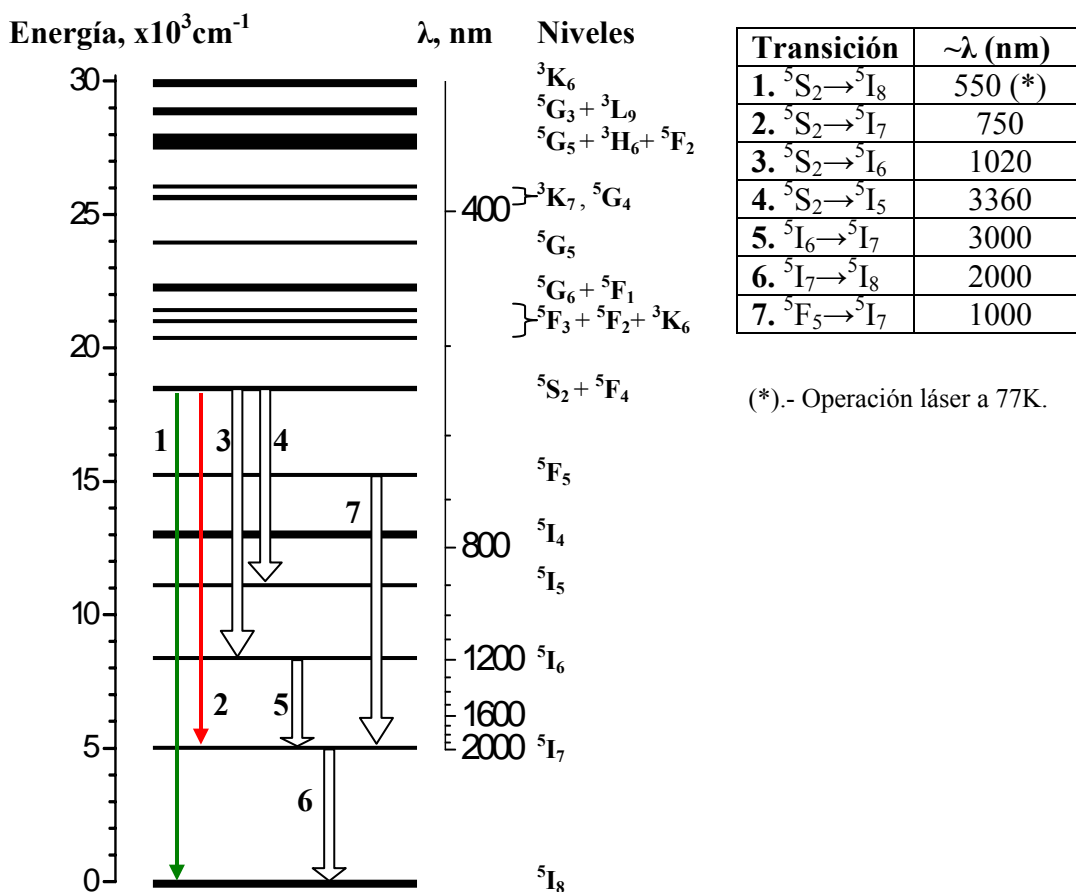
**Figura 3.7.** Niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  y canales láser. **Notas:** Abs = absorción; RC = relajación cruzada. Ver la Tabla 3.7 para consultar la notación de las flechas. En la tabla adjunta, los valores de la longitud de onda de la transición son indicativos; debe tenerse en cuenta que varían en cada medio láser.

### 3.4.3. Ho<sup>3+</sup>

El Ho<sup>3+</sup> posee una configuración [Xe]4f<sup>10</sup>. La Figura 3.8 muestra un esquema de sus niveles de energía. Es un ión rico en niveles pero no presenta absorción próxima a 980 nm y la relativa a la transición <sup>5</sup>I<sub>6</sub>→<sup>5</sup>I<sub>5</sub> cercana a 800 nm posee una sección eficaz de absorción muy pequeña, típicamente  $\approx 1\text{-}5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ . En consecuencia no puede bombearse eficazmente con los láseres de diodo actualmente disponibles.

Clásicamente este ión fue bombeado mediante lámparas de descarga y por tanto se conocen hasta 14 canales láser. En la Figura 3.8, se muestran algunos de los canales más frecuentemente observados en óxidos monocristalinos. La tabla adjunta contiene la longitud de onda de la radiación láser emitida en la desexcitación desde estos canales.

La emisión láser en 2  $\mu\text{m}$ , debida a la transición <sup>5</sup>I<sub>7</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>, resulta de particular interés debido a su solapamiento con la absorción del agua y de algunos gases atmosféricos, p.e. CO<sub>2</sub>. Esta emisión está favorecida por una buena sección eficaz de emisión,  $0.5\text{-}2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , y una vida media del nivel <sup>5</sup>I<sub>7</sub> grande, típicamente 5-10 ms.<sup>63</sup> De hecho los láseres de Ho:YAG se desarrollaron hasta un estado comercial y han estado disponibles en el mercado durante varias décadas, aunque actualmente han sido sustituidos por láseres de fibra. Otro canal de gran interés es el debido a la transición <sup>5</sup>I<sub>6</sub>→<sup>5</sup>I<sub>7</sub> con emisión en 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3.8.** Diagrama de niveles de la configuración 4f<sup>10</sup> de Ho<sup>3+</sup>. Adjunto se incluye la tabla de canales láser del Ho<sup>3+</sup>. **Notas:** Para consultar la nomenclatura de las flechas, en la señalización de las transiciones entre niveles, ver Tabla 3.7

El  $\text{Ho}^{3+}$  también presenta fenómenos de up-conversion. Los más frecuentes son observados tras el bombeo al nivel  $^5\text{F}_5$  con luz de 647 nm, la relajación multifonónica al nivel  $^5\text{I}_6$  permite la absorción de otro fotón de 647 nm y por tanto el llenado del nivel  $^5\text{G}_5$ , cuya población se relaja seguidamente a los multipletes  $^5\text{S}_2$  y  $^5\text{F}_4$  dando lugar a dos transiciones radiativas,  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$  en 753 nm y  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  en 550 nm.

La espectroscopía del  $\text{Ho}^{3+}$  en dobles wolfratos teragonales se ha estudiado en detalle en los DW tipo  $\text{MBi}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>64</sup> Además otros trabajos han reportado espectroscopia a temperatura ambiente en cristales de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>65</sup>  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>66</sup>  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ <sup>67</sup> y  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ .<sup>68</sup>

### 3.4.4. CODPAJE DE TULIO CON OTROS LANTÁNIDOS

El objetivo de los codopajes con varios lantánidos en cristales láser es mejorar las condiciones de bombeo del sistema. La disponibilidad actual de láseres de diodo con potencia ( $>10\text{W}$ ) y precio adecuados se reduce al bombeo en 980 nm mediante láseres de  $\text{AlGaAs}$  y en 795 o 805 nm con láseres de  $\text{InAlGaAs}$ . La anchura a mitad de altura de la distribución espectral de la emisión de estos láseres oscila entre 2 y 5 nm y además, la longitud de onda del máximo deriva con la temperatura. Por esta causa, lantánidos con cierta anchura intrínseca de las líneas de emisión, tales como el  $\text{Yb}^{3+}$  y el  $\text{Tm}^{3+}$ , son favorables para la absorción eficiente del bombeo de los diodos. Aprovechando el solapamiento de los niveles de energía de  $\text{Yb}^{3+}$  o  $\text{Tm}^{3+}$  con otros lantánidos como  $\text{Ho}^{3+}$  o  $\text{Er}^{3+}$ , puede facilitarse la transmisión de energía de unos lantánidos a otros, y obtener emisión láser de los lantánidos aceptores ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ).

Algunas desventajas de esta estrategia son la introducción de nuevos canales de pérdidas en el sensibilizador, la posibilidad de retro-transferencia desde el activador al sensibilizador y modificaciones en la red cristalina introducidas por el segundo dopante.

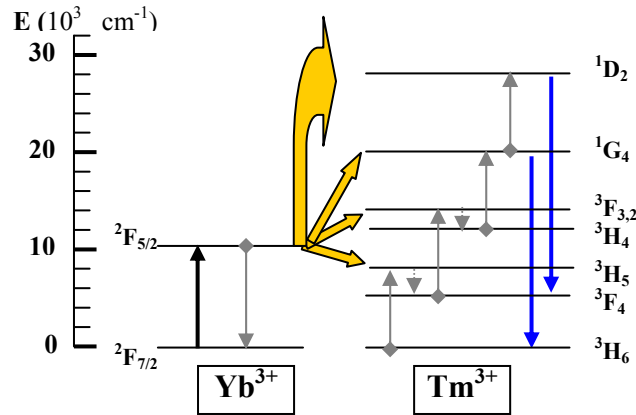
En este apartado, se analizan los distintos pares de lantánidos que comúnmente se usan como dador-aceptor y que involucran la presencia de  $\text{Tm}^{3+}$ .

#### 3.4.4.A. Yb-Tm

Aunque el  $\text{Tm}^{3+}$  puede excitarse con láser de diodo en 800 nm, su sensibilización con Yb permite, mediante transferencia de energía Yb-Tm, su bombeo en 980 nm y se favorece la emisión azul del  $\text{Tm}^{3+}$ . Por ello, ésta es una pareja empleada frecuentemente en láseres de estado sólido. La Figura 3.9 muestra un esquema de la transferencia de energía entre pares Yb-Tm. Se ha reportado la conversión eficiente de luz IR en azul en  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>69</sup>  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>70</sup> y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>71</sup> Aparte de en dobles wolfratos, existen muchos ejemplos de este tipo de conversión de luz en vidrios.<sup>72,73</sup> Igualmente, el sistema Yb-Tm, puede mejorar el desarrollo láser en  $2 \mu\text{m}$  tal y como se ha probado en  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>74,75</sup>

La eficiencia del codopado Yb-Tm en la generación de luz azul está limitada por pérdidas en forma de procesos de relajación cruzada y retro-transferencia al Yb; así mismo y debido a que no hay un solapamiento exacto entre los multipletes  $^2\text{F}_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$  y  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{H}_5$  del  $\text{Tm}^{3+}$ , la eficiencia de la transferencia de energía es menor que en otras parejas de iones. Los esquemas de relajación cruzada más comunes, tienden a poblar el nivel  $^3\text{F}_4$  del Tulio a expensas de otros multipletes de mayor energía ( $\text{Ej } (^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6) \rightarrow (^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4)$ ), por lo que incentivan la emisión infrarroja del  $\text{Tm}^{3+}$  en dos micras. Se produce pues, la competencia entre la generación de luz visible e infrarroja, muy común también en otros pares de lantánidos.





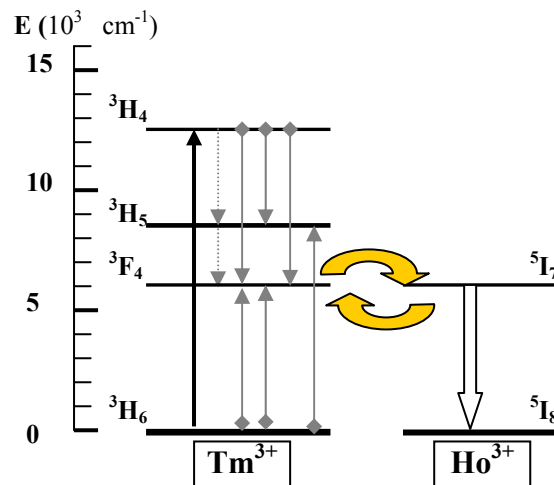
**Figura 3.9.** Esquema de transiciones electrónicas y transferencia de energía en el sistema Yb-Tm. **Notas:** Véase la Tabla 3.7 referente a la notación de las flechas.

### 3.4.4.B. Tm–Ho

Respecto a las emisiones en  $\approx 2 \mu\text{m}$ , el  $\text{Ho}^{3+}$  presenta dos ventajas respecto al  $\text{Tm}^{3+}$ : tiene una sección eficaz de emisión hasta 5 veces mayor y la vida media del multiplete de emisión  $^5\text{I}_7$  del  $\text{Ho}^{3+}$  es hasta un orden de magnitud mayor que la del multiplete  $^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$ .<sup>76,77</sup>

Como resultado, la eficiencia teórica del material,  $\eta = \sigma_{\text{EMI}} \times \tau$ , es mucho más elevada en la transición del  $\text{Ho}^{3+}$  que en la asociada al  $\text{Tm}^{3+}$ . Sin embargo, puesto que la eficiencia láser es un balance en el que interviene la absorción y emisión de luz, los resultados con materiales dopados únicamente con  $\text{Ho}^{3+}$  son discretos. Además las bandas de absorción para el  $\text{Ho}^{3+}$  son mucho más estrechas que las del  $\text{Tm}^{3+}$ , y no se ajustan bien a las líneas de emisión de los láseres de alta potencia con diodos.

La eficiencia láser del  $\text{Ho}^{3+}$  puede mejorarse mediante el codopaje con  $\text{Tm}^{3+}$ . Un trabajo reciente ha revisado el conocimiento sobre estos sistemas láser.<sup>78</sup> El multiplete  $^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$ , desde donde se emite la radiación en torno a  $2 \mu\text{m}$ , es resonante con el  $^5\text{I}_7$  del Ho posibilitando la transferencia entre ambos iones. La Figura 3.10 presenta un esquema de esta transferencia, con bombeo en 800 nm, junto con una descripción de los procesos que ocurren.



**Figura 3.10.** Generación de luz IR en  $2 \mu\text{m}$ , por transferencia de energía entre Tm y Ho. **Notas:** Véase la Tabla 3.7 referente a la notación de las flechas.

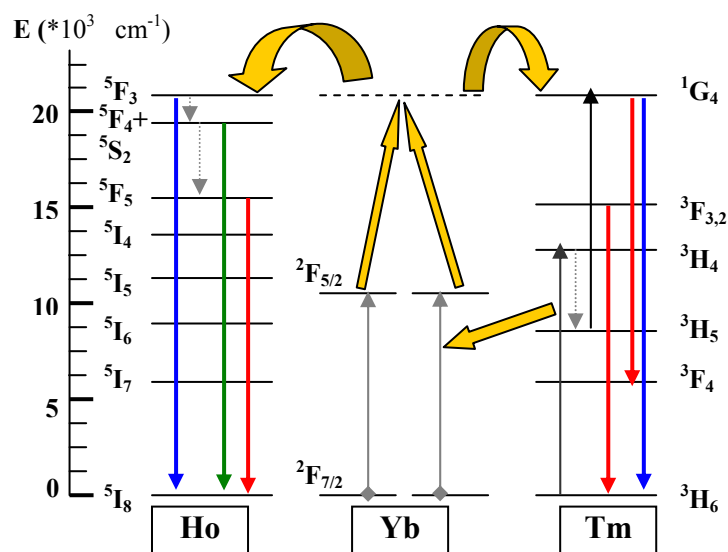
Otra ventaja de los láseres codopados con Tm y Ho es la extensión del rango de sintonía de emisión alrededor de  $2 \mu\text{m}$ , gracias a la combinación de las emisiones individuales del  $\text{Tm}^{3+}$  y el  $\text{Ho}^{3+}$  en esta región. Por ejemplo y como se recoge en la ref. 79, pueden conseguirse en torno a 120 nm de ancho de banda de emisión del Ho en  $2 \mu\text{m}$  codopando la matriz de  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  con Tm.

Las primeras demostraciones láser en cristales codopados con Tm y Ho se realizaron en los laboratorios Bell en 1966 con YAG, operando a 77 K.<sup>80</sup> La primera demostración de operación láser a temperatura ambiente se obtuvo bombeando con un laser de Kriptón cristales de YAG y YSGG.<sup>81</sup> Enseguida se utilizaron diodos láser para el bombeo en YAG.<sup>82,83</sup> Recientemente, cristales de  $\text{LuLiF}_4$ : Tm:Ho han sido utilizados para el desarrollo de sistemas LIDAR con energías láser de 1 J/pulso.<sup>84</sup>

### 3.4.4.C. Yb-Tm-Ho.

Es conocido que ciertos pares de lantánidos, presentan una eficiencia baja de transferencia de energía entre ellos, como es el caso del par Yb – Ho.<sup>85</sup> Sin embargo, los dos iones son interesantes por la facilidad de bombeo del Yb con diodos láser en 980 nm y la emisión en  $2 \mu\text{m}$  del Ho. Para poder emplear las ventajas de ambos iones se puede añadir un tercer lantánido (Tm) de manera que la transferencia Yb-Tm y Tm-Ho sea eficiente. Otra motivación de este codopaje es el incremento de la emisión en distintos rangos espectrales de una de las tierras raras.

La Figura 3.11 muestra un esquema simplificado de los niveles de energía de los tres iones y las transferencias de energía entre los mismos.



**Figura 3.11.** Esquema de transferencia de energía en cristales con triple codopado Yb-Tm-Ho.

Esta combinación de iones ha demostrado ser altamente eficiente, tal y como se prueba en el artículo de la ref. 85 para los láseres de fibra óptica con compuestos basados en telurio (teluritas).

### 3.5. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana. "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$ ". *Journal of Chemical Physics* 90(7), 3443-3457, 1989.
- <sup>2</sup> G. W. Burdick, C. K. Jayasankar, F. S. Richardson, M. F. Reid. "Energy - level and line - strength analysis of optical transitions between Stark levels in  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ". *Physical Review B* 50(22), 16309-16325, 1994.
- <sup>3</sup> P. Porcher, M. C. D. Santos, O. Malta. "Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model". *Physical Chemistry Chemical Physics* 1(3), 397-405, 1999.
- <sup>4</sup> F. Güell, X. Mateos, Jna. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons. "Blue luminescence in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Luminescence* 106(2), 109-114, 2004.
- <sup>5</sup> A. Einstein. "Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 18, 318-323, 1916.
- <sup>6</sup> D. E. McCumber. "Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra". *Physical Review* 136(4A), A954-A957, 1964.
- <sup>7</sup> J. D. Axe, Jr. "Radiative transition probabilities within  $4f^n$  configurations: the fluorescence spectrum of Europium Ethylsulfate". *Journal of Chemical Physics* 39(5), 1154-1160, 1963.
- <sup>8</sup> J. H. Van Vleck. "The puzzle of rare - earth spectra in solids." *Journal of Physical Chemistry* 41(1), 67-80, 1937.
- <sup>9</sup> B. R. Judd. "Optical absorption intensities of rare - earth ions". *Physical Review* 127(3), 750-761, 1962.
- <sup>10</sup> G. S. Ofelt. "Intensities of crystal spectra of rare - earth ions". *Journal of Chemical Physics* 37(3), 511-520 1962.
- <sup>11</sup> W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite. "In energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in  $\text{LaF}_3$ ". *Special report Chemistry division, Argonne National Laboratory* 1977.
- <sup>12</sup> M. J. Weber. "Spontaneous emission probabilities and quantum efficiencies for excited states of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ ". *Journal of Chemical Physics* 48(10), 4774-4780, 1968.
- <sup>13</sup> W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne. "Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ". *Journal of Chemical Physics* 42, 3797-3806, 1965.
- <sup>14</sup> L.A. Riseberg, H.W. Moos. "Multiphonon orbit- lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals". *Physical Review* 174(2), 429-438, 1968.
- <sup>15</sup> M. J. Weber. "Luminescence decay by energy migration and transfer: observation of diffusion-limited relaxation". *Physical Review B* 4(9), 2932-2939, 1971.
- <sup>16</sup> Th. Förster. "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz". *Annalen der Physik* 437(1-2), 55-75, 1947.
- <sup>17</sup> D. L. Dexter. "A theory of sensitized luminescence in solids". *The Journal of Chemical Physics* 21(5), 836-850, 1953.
- <sup>18</sup> M. Inokuti, F. Hirayama. "Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence". *Journal of Chemical Physics* 43(6), 1978-1989, 1965.
- <sup>19</sup> A. García-Cortés, C. Cascales, A. de Andrés, C. Zaldo, E.V. Zharikov, K.A. Subbotin, S. Bjurshagen, V. Pasiskevicius, M. Rico. "Raman scattering and  $\text{Nd}^{3+}$  laser operation in  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(2), 157-167, 2007.
- <sup>20</sup> M. Joubert. "Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials". *Optical Materials* 11(2-3), 181-203, 1999.
- <sup>21</sup> V. Volkov, C. Cascales, A. Kling, C. Zaldo. "Growth, structure, and evaluation of laser properties of  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  single crystals". *Chemistry of Materials* 17(2), 291-300, 2005.
- <sup>22</sup> F. Güell, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, M. Galán, F. Díaz, J. Massons. "Upconversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$  sensitized by  $\text{Yb}^{3+}$  ions in monoclinic  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Optical Materials* 30(2), 222-226, 2007.
- <sup>23</sup> A. I. Zagumennyi, V. A. Mikhailov, I. A. Shcherbakov. "Rare earth ion laser- $\text{Nd}^{3+}$ ". *Handbook of Laser Science and Technology vol II, cap. B1.3, Ed. Martin J. Weber, CRC Press, Boca Raton Florida, 1988.*
- <sup>24</sup> N. P. Barnes. "Lanthanide series lasers-near infrared". *Handbook of Laser Science and Technology vol II, cap. B.1.4, Ed. Martin J. Weber, CRC Press, Boca Raton Florida, 1988.*
- <sup>25</sup> A. A. Kaminskii. "Crystalline laser: Physical processes and operational schemes". *CRC Press 1996, Boca Raton ISBN 0-8493-3720-8.*

- <sup>26</sup> I. T. Sorokina. "Crystalline Mid-Infrared lasers". *Solid-State Mid-Infrared laser sources, Topics in Applied Physics* 89, 262-358, 2003.
- <sup>27</sup> A. A. Kaminskii. "Laser crystals and ceramics: recent advances". *Laser & Photonic Reviews* 1(2), 93-177, 2007.
- <sup>28</sup> Walter Koechner. "Solid-state laser engineering", vol. I, cap. II *Springer series in Optical Sciences*, 4<sup>a</sup> Ed. Berlin 1996.
- <sup>29</sup> J.L. Doualan, R. Moncorgé. "Laser crystals with low phonon frequencies". *Annales de Chimie* 28(6), 5-20, 2003.
- <sup>30</sup> L. Isaenko, A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova. "New monocystals with low phonon energy for mid-IR lasers". *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications* 3-65, 2008 Springer.
- <sup>31</sup> A. García-Cortés, C. Zaldo, C. Cascales, X. Mateos, V. Petrov. "Laser operation of  $\text{Yb}^{3+}$  in disordered  $\text{Li}_{0.75}\text{Gd}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$  crystal with small quantum defect". *Optics Express* 15(26), 18162-18167, 2007.
- <sup>32</sup> W. F. Krupke. "Ytterbium solid-state lasers - The first decade". *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 6(6), 1287-1296, 2000.
- <sup>33</sup> G. Boulon. "Why so deep research on  $\text{Yb}^{3+}$ -doped optical inorganic materials?". *Journal of Alloys and Compounds* 451(1-2), 1-11, 2008.
- <sup>34</sup> M. J. V. Bell, W. G. Quirino, S. L. Oliveira, D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes. "Cooperative luminescence in  $\text{Yb}^{3+}$ -doped phosphate glasses". *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(27), 4877-4887, 2003.
- <sup>35</sup> F. Auzel, P. Goldner. "Towards rare-earth clustering control in doped glasses". *Optical Materials* 16(1-2), 93-103, 2001.
- <sup>36</sup> P. Goldner, B. Schaudel, M. Prassas. "Dependence of cooperative luminescence intensity on  $\text{Yb}^{3+}$  spatial distribution in crystals and glasses". *Physical Review B* 65(5), 054103\_1-10, 2002.
- <sup>37</sup> V. Peters, V. Müller, E. Heumann, M. Henke, K. Petermann, G. Huber. "Growth, characterization, and laser operation of  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  with nearly intrinsic  $\text{Yb}^{3+}$ -fluorescence lifetime". *Advanced Solid State Lasers Conference Technical Digest* 68, 153-155, MD4, 2002.
- <sup>38</sup> R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann, G. Huber. "Crystal growth by the heat exchanger method, spectroscopic characterization and laser operation of high purity  $\text{Yb}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ". *Journal of Crystal Growth* 310(7-9), 1934-1938, 2008.
- <sup>39</sup> I. A. Kamenskikh, N. Guerassimove, C. Dujardin, N. Garnier, G. Ledoux, C. Pedrini, M. Kirm, A. Petrosyan, D. Spassky. "Charge transfer fluorescence and f-f luminescence in ytterbium compounds". *Optical Materials* 24(1-2), 267-274, 2003.
- <sup>40</sup> A. García-Cortés. "Volframatos y molibdatos desordenados para medios láser de femtosegundos". *Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid* 2008.
- <sup>41</sup> E.V. Zharikov, C. Zaldo, F. Díaz. "Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications". *MRS Bulletin* 34, 271-275, 2009.
- <sup>42</sup> N.V. Kuleshov, A. A. Lagatky, V. G. Shcherbitsky, V. P. Mikhailov, E. Heumann, T. Jensen, A. Diening, G. Huber. "CW laser performance of Yb and Er,Yb doped tungstates". *Applied Physics B* 64(4), 409-413, 1997.
- <sup>43</sup> V. Petrov, M. C. Pujol, X. Mateos, O. Silvestre, S. Rivier, M. Aguiló, R. M. Solé, J. Liu, U. Griebner, F. Díaz. "Growth and properties of  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ , and novel ytterbium and thulium laser based on this monoclinic crystalline host". *Laser and Photonics Reviews* 1(2), 179-212, 2007.
- <sup>44</sup> M.C. Pujol, M. A. Bursukova, F. Güell, X. Mateos, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, J. Massons, F. Díaz, P. Klopp, U. Griebner, V. Petrov. "Growth, optical characterization, and laser operation of stoichiometric crystal  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ ". *Physical Review B* 65(16), 165121\_1-11, 2002.
- <sup>45</sup> V. Volkov, C. Cascales, A. Kling, C. Zaldo. "Growth, structure and evaluation of laser properties of  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  single crystal". *Chemistry of Materials* 17(2), 291-300, 2005.
- <sup>46</sup> V. Sudesh and J. A. Piper. "Spectroscopy, modeling, and laser operation of thulium-doped crystals at  $2.3 \mu\text{m}$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 36(7), 879-884, 2000.
- <sup>47</sup> R. Allen, L. Esterowitz, and I. Aggarwal. "An efficient  $1.46 \mu\text{m}$  thulium fiber laser via a cascade process". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 29(2), 303-306, 1993.
- <sup>48</sup> S. Sanders, R. G. Waarts, D. G. Mehuys, and D. F. Welch. "Laser diode pumped 106 mW blue upconversion fiber laser". *Applied Physics Letters* 67(13), 1815-1817, 1995.
- <sup>49</sup> R. Scheps. "Upconversion laser processes". *Progress in Quantum Electronics* 20, 271-358, 1996.
- <sup>50</sup> R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, P. Černý, J. Šulc, H. Jelínková, Y. Urata, M. Higuchi. "Comparative optical study of thulium-doped  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ , and  $\text{LuVO}_4$  single crystals". *Physical Review B* 74(3), 035103\_1-14, 2006.

- <sup>51</sup> V. Petrov, F. Güell, J. Massons, J. Gavalda, R. M. Solé, M. Aguiló, F. Díaz and U. Griebner. "Efficient tunable laser operation of Tm:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in the continuous-wave regime at room temperature". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 40(9), 1244-1251, 2004.
- <sup>52</sup> L. Macalik, J. Hanuza, D. Jaque, J. García-Solé. "Spectroscopic characterization of the Tm<sup>3+</sup> doped KLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Optical Materials* 28(8-9), 980-987, 2006.
- <sup>53</sup> A. E. Troshin, V. E. Kisel, A. S. Yasukevich, N. V. Kuleshov, A. A. Pavlyuk, E. B. Dunina, A. A. Kornienko. "Spectroscopy and laser properties of Tm<sup>3+</sup>:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 86(2), 287-292, 2007.
- <sup>54</sup> E. V. Zharikov, D. A. Lis, A. V. Popov, K. A. Subbotin, S.N. Ushakov, A. V. Shestakov, I. Razdobreev. "Lasing properties of sodium-gadolinium tungstate NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals doped with Tm<sup>3+</sup> ions". *Quantum Electronics* 36(6), 515-516, 2006.
- <sup>55</sup> Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, G. Jia, Z. You, J. Li, Z. Hu and Y. Wang. "Thermal and optical properties of Tm<sup>3+</sup>:NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 86(3), 529-535, 2007.
- <sup>56</sup> F. Song, L. Han, C. Zou, J. Su, K. Zhang, L. Yan and J. Tian. "Upconversion blue emission dependence on the pump mechanism for Tm<sup>3+</sup>-heavy-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 86(4), 653-660, 2007.
- <sup>57</sup> J. Su, F. Song, H. Tan, L. Han, F. Zhou, J. Tian, G. Zhang, Z. Cheng and H. Chen. "Phonon-assisted mechanism and concentration dependence of Tm<sup>3+</sup> blue upconversion luminescence in codoped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals". *Journal of Physics D: Applied Physics* 39(10), 2094-2099, 2006.
- <sup>58</sup> H. Wang, G. Jia, F. Yang, Y. Wei, Z. You, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, X. Lu and C. Tu. "Growth and spectral properties of Tm<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Applied Physics B* 83(4), 579-585, 2006.
- <sup>59</sup> X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu and C. Tu. "Optical spectra of Tm<sup>3+</sup> doped NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Optical Materials* 29(7), 849-853, 2007.
- <sup>60</sup> W. Guo, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo and Y. Huang. "Spectroscopic analysis and laser performance of Tm<sup>3+</sup>:NaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Journal of Physics D: Applied Physics* 41(11), 115409\_1-9, 2008.
- <sup>61</sup> W. Guo, Y. Chen, Y. Lin, Z. Luo, X. Gong and Y. Huang. "Spectroscopic properties and laser performance of Tm<sup>3+</sup>-doped NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Journal of Applied Physics* 103(9), 093106\_1-10, 2008.
- <sup>62</sup> X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu and C. Tu. "Optical absorption and spectroscopic characteristics of Tm<sup>3+</sup> ions doped NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Journal of Alloys and Compounds* 458(1-2), 462-466, 2008.
- <sup>63</sup> S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. Krupke. "Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup>". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28(11), 2619-2630, 1992.
- <sup>64</sup> A. Méndez-Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo, C. Cascales. "Crystal field analysis and emission cross sections of Ho<sup>3+</sup> in the locally disordered single-crystal laser hosts M<sup>+</sup>Bi(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>=Li,Na; X=W,Mo)". *Physical Review B* 75(17), N° 174208\_1-14, 2007.
- <sup>65</sup> H. Wang, J. Li, G. Jia, Z. You, F. Yang, Y. Wei, Y. Wang, Z. Zhu, X. Lu and C. Tu. "Optical properties of Ho<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal for laser materials". *Journal of Alloys and Compounds* 431(1-2), 277-281, 2007.
- <sup>66</sup> Y. Wei, H. Wang, F. Yang, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang, C. Tu. "Optical properties of NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Ho<sup>3+</sup> single crystals". *Journal of Physics D: Applied Physics* 40(19), 5883-5887, 2007.
- <sup>67</sup> Z. Wang, X. Li, G. Wang, M. Song, Q. Wei, G. Wang, X. Long. "Growth and optical properties of Ho<sup>3+</sup>:NaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal". *Optical Materials* 30(12), 1873-1877, 2008.
- <sup>68</sup> X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu, C. Tu. "Spectroscopic analysis of Ho<sup>3+</sup> in a NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Journal of Physics D: Applied Physics* 39(17), 3755-3759, 2006.
- <sup>69</sup> F. Güell, R. Solé, Jna. Gavalda, M. Aguiló, M. Galán, F. Díaz, J. Massons. "Upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> sensitized by Yb<sup>3+</sup> ions in monoclinic KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals". *Optical Material* 30(2), 222-226, 2007.
- <sup>70</sup> A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad, A. A. Demidovich, L. E. Batay, A. Bednarkiewicz, W. Strek, A. N. Titov. "Blue up-conversion emission in Yb- and Tm-codoped potassium yttrium tungstate". *Journal of Applied Physics* 95(12), 7862-7866, 2004.
- <sup>71</sup> Z. X. Cheng, X. J. Yi, J. R. Han, H. C. Chen, X. L. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, F. Song, H. C. Guo. "Up-conversion luminescence of ytterbium and thulium co-doped potassium yttrium double tungstate crystal". *Crystal Research and Technology* 37(12), 1318-1324, 2002.
- <sup>72</sup> I. R. Martín, J. Méndez-Ramos, V. D. Rodríguez, J. J. Romero, J. García-Solé. "Increase of the 800 nm excited Tm<sup>3+</sup> blue upconversion emission in fluorindate glasses by codoping with Yb<sup>3+</sup> ions". *Optical Materials* 22(4), 327-333, 2003.

- <sup>73</sup> N. K. Giri, A. K. Singh, S. B. Rai. "Efficient blue upconversion emission in  $\text{Tm}^{3+}$  via energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  doped in lithium modified tellurite glass". *Journal of Applied Physics* 101(3), 033102\_1-4, 2007.
- <sup>74</sup> A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, N. K. Nikeenko, A. N. Titov, M. Mond, S. Kueck. "Optical characterization of Yb, Tm: KYW crystal concerning laser application". *Journal of Alloys and Compounds*. 341(1-2), 124-129, 2002.
- <sup>75</sup> L. E. Batay, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, A. N. Titov, M. Mond, S. Kück. "Efficient tunable laser operation of diode pumped Yb,Tm:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> around 1.9  $\mu\text{m}$ ". *Applied Physics B* 75(4-5), 457-461, 2002.
- <sup>76</sup> V. Sudesh, K. Asai, K. Shimamura, T. Fukuda. "Pulsed laser action in Tm,Ho:LuLiF<sub>4</sub> and Tm,Ho:YLiF<sub>4</sub> crystals using a novel quasi-end-pumping technique". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 38(8) 1102-1109, 2002.
- <sup>77</sup> B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. di Bartolo. "Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Applications to  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions in LiYF<sub>4</sub>". *Journal of Applied Physics* 83(5), 2772-2787, 1998.
- <sup>78</sup> B. M. Walsh. "Review of Tm and Ho materials; spectroscopy and lasers". *Laser Physics* 19(4), 855-866, 2009.
- <sup>79</sup> O. Silvestre, M. C. Pujol, F. Güell, M. Aguiló, F. Díaz, A. Brenier, G. Boulon. "Crystal growth and spectroscopy analysis of codoped (Ho, Tm):KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Applied Physics B* 87(1), 111-117, 2007.
- <sup>80</sup> L. F. Johnson, J. E. Geusic, L. G. Van Uitert. "Efficient, high-power coherent emission from  $\text{Ho}^{3+}$  ions in yttrium aluminium garnet, assisted by energy transfer". *Applied Physics Letters* 8(8), 200-202, 1966.
- <sup>81</sup> E. W. Duczynski, G. Huber, V. G. Ostroumov, I. A. Shcherbakov. "Cw double cross pumping of the  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  laser transition in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped garnets". *Applied Physics Letters* 48(23), 1562-1563, 1986.
- <sup>82</sup> T. Y. Fan, G. Huber, R. L. Byer, P. Mitzscherlich. "Spectroscopy and diode laser-pumped operation of Tm, Ho: YAG". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 24(6), 924-933, 1988.
- <sup>83</sup> R. Allen, L. Esterowitz, L. Goldberg, J. F. Weller, M. Storm. "Diode-pumped 2  $\mu\text{m}$  Holmium Laser". *Electronics Letters* 22(18), 947, 1986.
- <sup>84</sup> J. Yu, B. C. Trieu, E. A. Modlin, U. N. Singh, M. J. Kavaya, S. Chen, Y. Bai, P. J. Petzar, M. Petros. "1 J/pulse Q-switched 2  $\mu\text{m}$  solid state laser". *Optics Letters* 31(4), 462-464, 2006.
- <sup>85</sup> Y. Tsang, B. Richards, D. Binks, J. Lousteau, A. Jha. "A  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  triply - doped tellurite fibre laser". *Optics Express* 16(14), 10690-10695, 2008.

# CAPÍTULO IV

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES



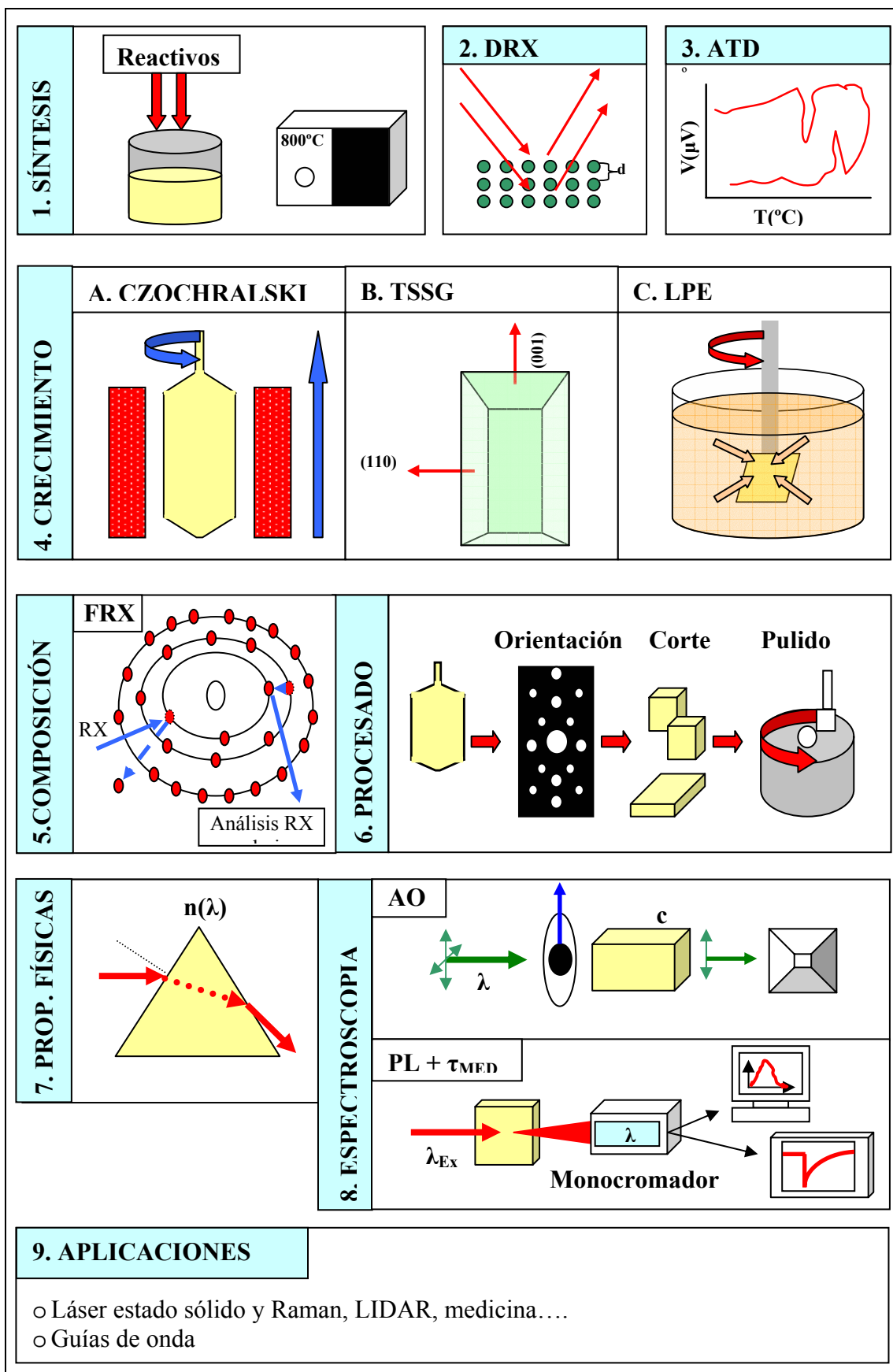


El crecimiento y caracterización de monocristales de dobles wolfratos y molibdatos es una disciplina compleja dentro del conjunto de la ciencia de los materiales, que requiere la utilización de diversas técnicas experimentales, tanto para la síntesis del compuesto y su crecimiento cristalino, como para la determinación de las propiedades físicas de los cristales. Durante muchos años, desde la década de 1960 en que se obtienen los primeros cristales de esta familia de materiales, estas técnicas se han perfeccionado, dando como resultado un conocimiento profundo de las propiedades de las matrices, las variables que intervienen en su preparación en forma cristalina, y las propiedades espectroscópicas de los dopantes introducidos en las mismas.

Como ha ocurrido con otros materiales, se ha profundizado más en los aspectos en que el compuesto es más eficiente, y no hay duda, de que los dobles wolfratos son ante todo materiales fotónicos, no sólo por sus favorables propiedades físico-químicas, sino como potenciadores de las propiedades fotónicas de los dopantes introducidos en la matriz.

Su principal aplicación como matrices fotónicas justifica la necesidad de obtener muestras monocristalinas de alta calidad y libres de defectos macroscópicos, por lo que deben conocerse bien aquellos factores que influyen en el crecimiento cristalino, con el fin de elegir tanto el método más eficiente como los parámetros de crecimiento más adecuados. En relación a la caracterización del cristal obtenido, las necesidades son amplias. En particular se requiere un estudio detallado de la composición para lo que se utiliza la fluorescencia de rayos X con dispersión en longitud de onda (WDXRF) y de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (XRD), además de las propiedades físicas (índice de refracción, dureza mecánica, conductividad térmica, etc) y espectroscópicas, entre las que puede citarse la absorción óptica, la fotoluminiscencia o la vida media entre otras.

Durante el desarrollo de este trabajo, se han aplicado distintos métodos tendentes a la obtención de monocristales de dobles wolfratos y molibdatos dopados con Tulio, con el objetivo de una evaluación posterior de sus características láser. Este capítulo describe los métodos de crecimiento y caracterización utilizados. La Figura 4.1 resume el conjunto de técnicas utilizadas, siendo el punto de partida para, a continuación, comenzar describiendo los aspectos más relevantes de dichas técnicas.



**Figura 4.1.** Técnicas de crecimiento y caracterización de dobles wolfratos y dobles molibdatos empleadas durante la realización de esta tesis

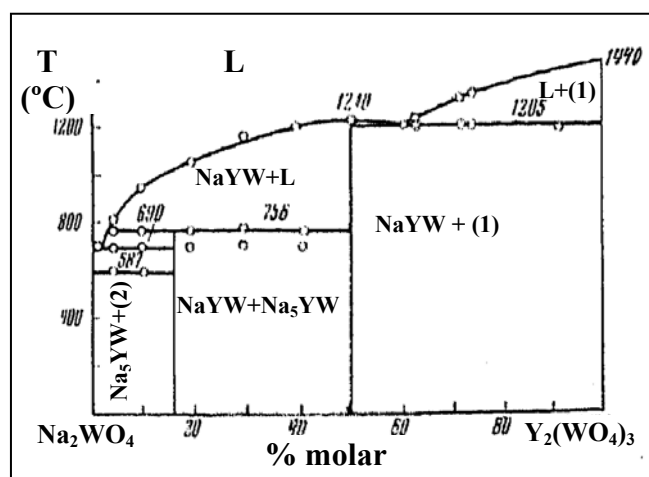
#### 4.1. SÍNTESIS DE DOBLES WOLFRAMATOS Y DOBLES MOLIBDATOS

La síntesis de los DW y DMO de Sodio se consigue mediante la mezcla de diversos reactivos en proporciones adecuadas, con aplicación posterior de un tratamiento térmico para completar la reacción. La comprensión de los mecanismos de reacción lleva necesariamente al estudio de los diagramas de fase de la mezcla de los reactivos, completados con experimentos de análisis térmico diferencial.

En 1967, Mokhosoev<sup>1</sup> analizó mediante ATD el calentamiento de la mezcla  $\text{Ln}_2(\text{XO}_4)_3 / \text{Na}_2\text{XO}_4$  ( $\text{X}=\text{W}, \text{Mo}$ ;  $\text{Ln}=\text{Y}$ , lantánidos), con lo que obtuvo las condiciones térmicas de formación de los DW y DMO, y explicó las fases por las que transcurre la síntesis. El mismo autor, nuevamente en 1967 y posteriormente en 1969 estableció las bases del método de síntesis actual mediante reacción de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  y  $\text{XO}_3$ .<sup>2</sup>

En 1971, E. Ya. Rode,<sup>3</sup> sintetizó con éxito gran parte de los DW de Sodio, y a partir del estudio de los diagramas de fase, identificó dos compuestos diferentes susceptibles de formarse en el sistema  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 / \text{Na}_2\text{WO}_4$ : por un lado los dobles wolframatos, y de otra parte un compuesto de fórmula química  $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{WO}_4)_4$ . La clasificación de los DW de Sodio en materiales de fundido congruente y no congruente fue otra conclusión importante obtenida del análisis de estos diagramas de fase.

El estudio de la síntesis de los DW se completó con la matriz de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  a partir del análisis en 1967 del diagrama de fases del sistema  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ , por Gizhinskii.<sup>4</sup> (Figura 4.2)

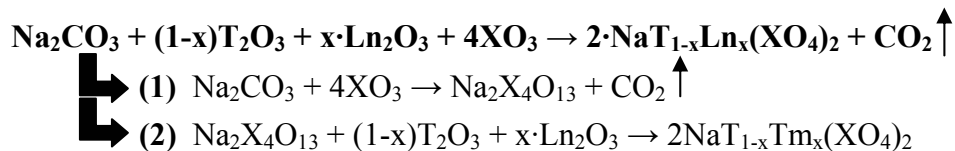


**Figura 4.2.** Diagrama de fases del sistema  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3 / \text{Na}_2\text{WO}_4$ . La notación empleada es:  $\text{NaYW} = \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .  $\text{Na}_5\text{YW} = \text{Na}_5\text{Y}(\text{WO}_4)_4$ . (1) =  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ . (2) =  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . L = fase líquida.

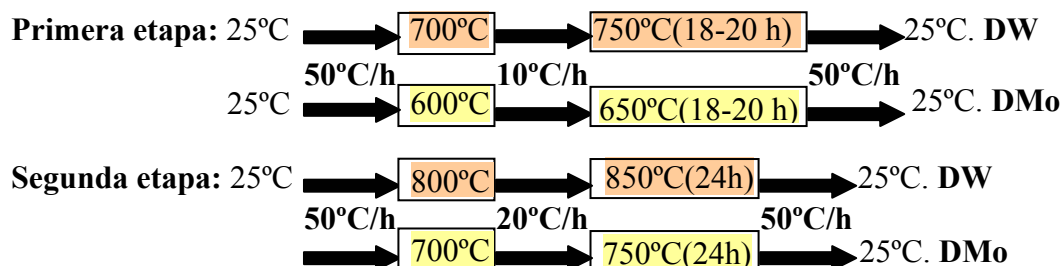
El proceso de síntesis de los dobles wolframatos y molibdatos se describe en base a una **reacción de estado sólido**. Esto se debe a que los productos de partida, a los que se denominará reactivos, se encuentran en forma sólida (polvo), y reaccionan entre sí para dar lugar al compuesto final, sin abandonar este estado de agregación. La forma tradicional de sintetizar los compuestos  $\text{NaT}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{XO}_4)_2$ , donde T es un catión trivalente, seleccionado para esta tesis entre Y, La, Gd o Lu,  $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$  u Ho y  $\text{X} = \text{W}$  o Mo, es a partir de los óxidos  $\text{T}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{XO}_3$  y del carbonato de Sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Para la síntesis, se han utilizado reactivos de las marcas comerciales Alfa Aesar y Sigma Aldrich, con 99,99% de pureza mínima (excepto el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de un 99,5%). Estos reactivos se pesaron en una balanza de la marca OHAUS (Explorer E12140) de alta precisión ( $10^{-4}$  g).

Debido a su carácter higroscópico, los óxidos  $\text{T}_2\text{O}_3$ , se calcinaron a  $800^\circ\text{C}$  durante 6 h, para eliminar antes de la pesada el agua que pudieran contener. A continuación los reactivos se mezclan de acuerdo a la estequiometría de la siguiente reacción, cuyo resultado final, se alcanza a partir de dos fases sucesivas denotadas como (1) y (2).



Las cantidades de reactivos se ajustaron para obtener un total de 120-150 g de compuesto, suficiente para producir un monocristal de tamaño medio (80-100 g), llenando cerca de las 3/4 partes del crisol de platino de  $75 \text{ cm}^3$  (capacidad de unos 200 g, teniendo en cuenta la densidad de los reactivos), lo que evita que el material rebose al fundir. Los reactivos se mezclan manualmente, se introducen en un crisol de Platino y se someten a un tratamiento térmico en una estufa marca Energon (HLC-F-4/15; cámara de calentamiento de  $20 \times 14 \times 14 \text{ cm}^3$ ), equipada con una resistencia de SiC ( $T_{\text{max}}$  en aire  $\sim 1400^\circ\text{C}$ ), y cuya temperatura se regula con un controlador Eurotherm 2416. El tratamiento térmico se divide 2 etapas, descritas a continuación, dando como resultado final el doble wolfrato/ molibdato deseado.

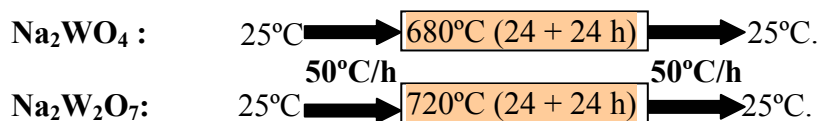


Entre ambas etapas se muele la mezcla en un mortero, a fin de facilitar la reacción de los reactivos. Tras la segunda etapa, se comprueba el resultado de la síntesis mediante difracción de rayos X, y en el caso de que ésta no se haya completado adecuadamente, se repite la segunda etapa, pudiendo reducirse el tiempo a unas 10-12 h. Generalmente, no se necesita aplicar más de un tercer tratamiento térmico para finalizar satisfactoriamente la síntesis del compuesto.

Tanto para los crecimientos a partir de soluciones a alta temperatura (en flujo), como para aquellos que emplean el método de Czochralski (aunque en mucha menor cantidad), se precisa sintetizar un **flujo**, además del compuesto a crecer. Para los dobles wolfratos de Sodio, pueden elegirse entre dos alternativas,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $T_{\text{FUSIÓN}} = 700^\circ\text{C}$ ) o  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  ( $T_{\text{FUSIÓN}} = 730^\circ\text{C}$ ), mediante las cuales se intentan compensar las pérdidas de material por volatilidad y se reduce la temperatura de fusión del compuesto, facilitando el crecimiento cristalino. La síntesis de ambos compuestos, se realiza a partir de la mezcla de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{WO}_3$ , en la proporción indicada por las reacciones siguientes:



El resultado de la mezcla, debe someterse a un tratamiento térmico para llevar a cabo la síntesis. El esquema de dicho proceso aplicado a los flujos con W es el siguiente:



La notación “24 + 24 h”, indica que la síntesis consta de 2 rampas de calentamiento a la temperatura indicada, manteniéndola 24 horas. Tras enfriar y moler el compuesto, se repite el proceso otras 24 horas, para después verificar el resultado mediante DRX en polvo. Con ello, se garantiza una síntesis completa del flujo.

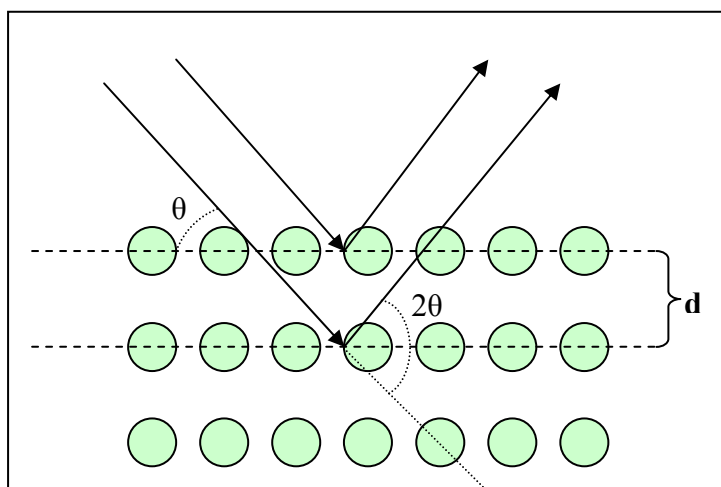
Los cristales de DMo, en particular el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , crecidos en esta tesis por el método de Czochralski no requirieron del aporte de flujo, debido a su menor temperatura de fusión frente a los DW, lo que reduce la volatilidad de los componentes.

## 4.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de materiales por difracción de rayos X de una muestra en polvo, está indicada para la identificación del compuesto, y en el caso de que la precisión de la medida sea elevada, puede servir como base de un análisis Rietveld para la determinación de los parámetros de red de la estructura cristalina. Se trata de un método que no produce daños a la muestra, en el que se precisan cantidades pequeñas de compuesto ( $\sim 0.5$  g), y de alta fiabilidad. En este trabajo, la DRX en polvo ha sido aplicada para la identificación del compuesto tras la síntesis en dos etapas, y tras el crecimiento (sobre un cristal molido) como verificación final del proceso.

La **ley de Bragg**, Ecuación 4.1, describe las bases de la difracción de rayos X. Si se consideran dos rayos que inciden con ángulo  $\theta$ , sobre planos atómicos paralelos, separados una distancia  $d$  (Figura 4.3), la interferencia de los rayos difractados será constructiva, y por tanto la señal obtenida en el detector no será nula, si la diferencia de camino óptico ( $\Delta$ ), es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ), es decir:

$$\Delta = 2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (4.1)$$

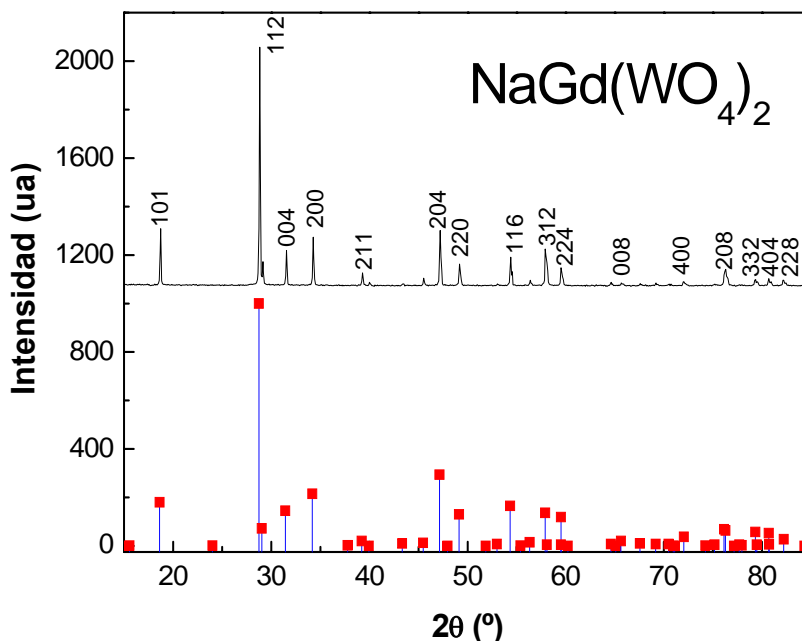


**Figura 4.3.** Difracción de rayos X en una red cristalina.

A medida que cambia el ángulo de incidencia,  $\theta$ , y puesto que en DRX en polvo la longitud de onda de la radiación es constante,  $\lambda = \text{cte}$ , la Ecuación 4.1 se cumple para diversos conjuntos de planos con distintos índices de Miller,  $hkl$ . Un **difractograma** muestra una serie de picos, cada uno de los cuales es representativo de la difracción de rayos X sobre una familia de planos cristalinos diferente. Los picos observados, su posición e intensidad son característicos de cada material, y por tanto, el conjunto sirve como base para la identificación de un compuesto determinado. En primera aproximación, la posición angular ( $\theta$ ) de los picos está asociada con los parámetros de red de la celda unidad y la intensidad está determinada por las especies atómicas de la muestra y su posición en la red (a través del llamado factor de estructura,  $F_{hkl}$ ).

La Figura 4.4 muestra un difractograma de la fase tetragonal del  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , indexando los picos de mayor intensidad con sus correspondientes índices de Miller de acuerdo a los datos disponibles en las fichas del *Join Committee on Powder Diffraction Standards*, (JCPDS) que asigna el grupo espacial  $I4_1/a$  a este compuesto. Una relación más completa puede encontrarse en la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) y en la referencia CC = 156471,<sup>5</sup> donde el grupo espacial utilizado es  $I\bar{4}$ . No obstante las diferencias entre ambas asignaciones no son significativas. Los dobles wolfratos de Sodio presentan dos grupos de picos característicos e intensos: el primero en el rango  $25-35^\circ$ , donde independientemente de la especie elegida, siempre se obtiene el pico más intenso en  $2\theta \sim 28^\circ$  y el segundo conjunto entre  $45-60^\circ$ .

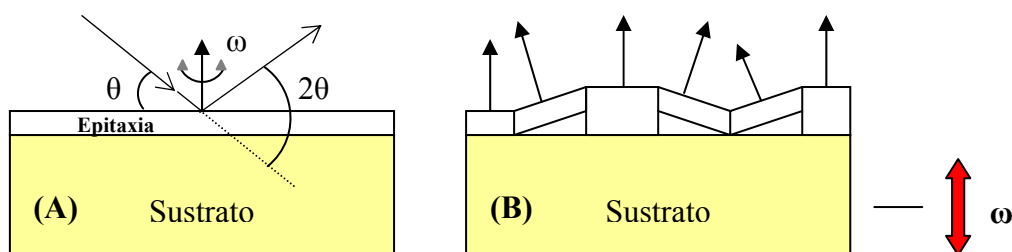
El equipo utilizado en las medidas de DRX en polvo se compone de un difractómetro Brucker D8 Advance de geometría Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), con detector rápido (lynxeye), que emite radiación monocromática tipo  $\text{Cu K}\alpha$ , de  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ . La emisión del ánodo es seleccionada por un monocromador de grafito de la marca Vario1 Johansson. La muestra en polvo, se sitúa en un portamuestras que permanece fijo, siendo los brazos donde está el emisor de rayos X y el detector los que rotan en el ángulo adecuado. El rango de barrido estudiado ha sido  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ ; el tamaño de paso utilizado fue  $0.01-0.02^\circ$  y el tiempo de medida promedio, se ha variado entre 0.8 y 1.2 s. El resultado, recogido y procesado en un ordenador, se compara con las fichas JCPDS para verificar el resultado de la síntesis y del crecimiento.



**Figura 4.4.** Difractograma en polvo del  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  (línea continua). En punto y línea vertical, se muestran los resultados de las fichas JCPDS, empleadas como referencia.

Junto con el análisis de muestras en polvo, la técnica de difracción de rayos X también puede utilizarse para la evaluación de la calidad cristalina en láminas epitaxiales crecidas sobre sustrato. En esta tarea se emplea una variante de la DRX conocida como “*rocking-curve*”.

Mediante la medida de la “*rocking-curve*” se pretende conocer la existencia de uno o varios patrones de crecimiento en la lámina. Para ello se analiza la difracción de rayos X de una reflexión  $hkl$  particular. Se seleccionan los ángulos  $\theta$  (incidencia sobre la muestra) y  $2\theta$  (ángulo del detector) correspondientes a la reflexión  $hkl$  seleccionada, y manteniendo ambos ángulos fijos, se hace oscilar la muestra en el ángulo  $\omega$ , ver Figura 4.5.A. La posición  $\omega = 0^\circ$  se selecciona a partir del máximo de difracción. Al rotar la muestra un ángulo  $\omega$ , los ejes cristalográficos de los diferentes granos de la lámina se alinean en paralelo a la dirección de los ejes del sustrato. Midiendo la “*rocking-curve*” tanto para el sustrato donde se creció la lámina como para la propia lámina, se obtienen sendas curvas, de cuya comparación se deduce la calidad cristalina de la lámina. Si ambas curvas tienen la misma anchura ( $\Delta\omega \sim 0^\circ$ ), se tiene una epitaxia de muy alta calidad, crecida capa a capa, con un buen ajuste de la orientación y del parámetro de red con respecto al sustrato. Por el contrario, si la lámina presenta una curva de mayor anchura que el sustrato, el crecimiento se ha estructurado en granos con orientaciones diferentes (ver Figura 4.5.B).



**Figura 4.5.** Esquema de un crecimiento idealmente epitaxial (A), y con pérdida del carácter epitaxial (B).

La “*rocking-curve*” se mide en un difractómetro de texturas de la marca Bruker, modelo D8 Advance, con ánodo de Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ). La principal diferencia con el aparato utilizado en las medidas con muestras en polvo, es la disponibilidad de múltiples grados de libertad en el movimiento de la muestra, tanto en los ejes X, Y, Z, como en los distintos ángulos de rotación. Ello permite la toma de datos en múltiples geometrías de operación.

#### 4.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

Previamente al crecimiento cristalino de cualquier compuesto, es conveniente conocer una serie de propiedades térmicas del mismo, entre las que se encuentra la temperatura de fusión, la naturaleza del fundido (congruente o incongruente), o la existencia de transiciones de fase. De forma específica para crecimientos con flujo, se necesita medir la curva de solubilidad, que da la temperatura de cristalización para distintos valores de la proporción soluto/flujo.

Todas estas medidas pueden obtenerse mediante **análisis térmico diferencial**. Para ello, la muestra a analizar, y un material inerte de referencia (normalmente alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se colocan en sendos crisoles de Platino. La temperatura de cada crisol se controla mediante un conjunto de termopares en serie, conectándose los extremos libres a un voltímetro. Ambos crisoles son sometidos a una rampa térmica de subida idéntica. Mientras que el material a analizar no pase por ningún punto de transición de fase, la temperatura en ambos crisoles será similar; llegado a un punto de transición de fase, la temperatura del material bajo estudio tomará un valor mayor (transición exotérmica) o menor (transición endotérmica) que la del material de referencia. Como resultado de la diferencia de temperatura en los termopares, aparecerá por efecto Seebeck una diferencia de potencial recogida por el voltímetro. La medida  $V=V(T)$ , en un rango dado de temperaturas, es la curva de análisis térmico diferencial, y sirve para caracterizar el punto de fusión y las transiciones de fase por las que pasa un compuesto hasta que funde.

Lo más común, es hacer la medida en ciclo, es decir, subir la temperatura a un valor dado, para a continuación bajarla al punto de partida. De este modo, si los picos observados ocurren a la misma temperatura (con tensión opuesta), se tendrá un material de fundido congruente; si por el contrario, los picos aparecen a temperaturas distintas en los ciclos de subida y bajada, el material bajo análisis no funde congruentemente.

El equipo empleado en las medidas es un modelo Setaram Setsys Evolution 1700. El dispositivo permite realizar medidas en un rango térmico desde  $25^\circ\text{C}$  a  $1600^\circ\text{C}$ , empleando cantidades de muestra de unos 20- 30 mg. El detector tiene una resolución de hasta  $0.4 \mu\text{V}$ . Las rampas de temperatura se han programado con ritmos de  $10^\circ\text{C/h}$ , en el intervalo  $25^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ , el cual es suficiente para los análisis térmicos en dobles wolframatos y molibdatos.



#### 4.4. CRECIMIENTO CRISTALINO

El crecimiento de cristales es un campo de una variedad muy amplia. Durante el último siglo se han desarrollado gran número de técnicas enfocadas a la producción de monocristales. A continuación describiremos brevemente los métodos de crecimiento Czochralski y *Top Seeded Solution Growth* (TSSG) utilizados en este trabajo para obtener materiales en volumen. El último de estos métodos está íntimamente relacionado con la técnica de Epitaxia en Fase Líquida (de siglas LPE, por la nomenclatura inglesa) utilizado para obtener láminas de espesor micrométrico. En esta sección se muestran las bases de este método para crecer láminas epitaxiales, aunque la mayor parte de los detalles prácticos se exponen en el Capítulo V de la memoria.

##### 4.4.1. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES MEDIANTE LA TÉCNICA CZOCHRALSKI

Este método fue inicialmente ideado por el científico polaco Jan Czochralski en 1916 para determinar la velocidad de cristalización de los metales.<sup>6,7</sup> Pronto se descubrió su utilidad para obtener monocristales de alta calidad con tasas de crecimiento elevadas (de varios mm/h). Alrededor de 1950, el método Czochralski fue adaptado por Gordon K. Teal en los laboratorios Bell para el crecimiento de semiconductores como Ge o Si,<sup>8</sup> lo que convirtió a esta técnica en una de las más importantes para la industria electrónica. Con posterioridad se ha utilizado para el crecimiento de óxidos dieléctricos de fundido congruente con aplicaciones fotónicas. Algunos ejemplos de estos cristales son la scheelita o  $\text{CaWO}_4$ <sup>9</sup>,  $\text{LiNbO}_3$ <sup>10</sup>,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ <sup>11</sup> o el zafiro,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>12</sup>. Dentro de esta relación también deben incluirse los dobles wolframatos y dobles molibdatos de fundido congruente.

La cristalización de dobles wolframatos de fórmula  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ , con  $\text{T}=\text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ , y el doble molibdato  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , tanto puros como dopados con distintas cantidades de Tulio se ha realizado durante este trabajo mediante el método de Czochralski. La base física de este método es el transporte de masa (favorecido por la existencia de un gradiente axial de temperatura) entre el fundido (fase líquida) y un germen en contacto con la superficie del líquido y a menor temperatura que éste. El germen se mueve en rotación, para compensar la convección natural y homogeneizar el fundido. Al mismo tiempo, el germen se iza a velocidad controlada a medida que el cristal crece. Ambos movimientos, izado y sobre todo rotación, tienen por objeto conseguir una interfase de crecimiento sólido-líquido plana, lo que previene la formación de estrías de crecimiento y otros defectos en el monocristal. El resultado son cristales de varios centímetros de longitud y geometría cilíndrica, con alta calidad óptica, siempre que se regulen adecuadamente las variables del crecimiento.

##### 4.4.1.A. Equipo experimental

El dispositivo experimental de partida está compuesto principalmente por un horno de crecimiento, un sistema de control de temperatura y masa y un mecanismo de desplazamiento vertical y giro. Éstos y otros elementos se comentan a continuación y se ilustran en la Figura 4.5:

1.- El **horno de crecimiento** es cilíndrico, con disposición vertical. El elemento calefactor es una resistencia cilíndrica hueca de unos 6 cm de diámetro. Está fabricada en carburo de Silicio ( $\text{SiC}$ ) y permite operar hasta temperaturas de unos 1400 K.

Como aislante del exterior se utiliza un cilindro grueso de fibra cerámica KERFA, tipo ALS/C 2000, diseñado para evitar las pérdidas de calor durante el crecimiento. Todo ello está soportado en una cubierta de acero, el elemento más exterior del horno

La parte baja del conjunto está abierta para permitir la colocación de un pedestal de alúmina sobre el que se sitúa el crisol con el material a crecer.

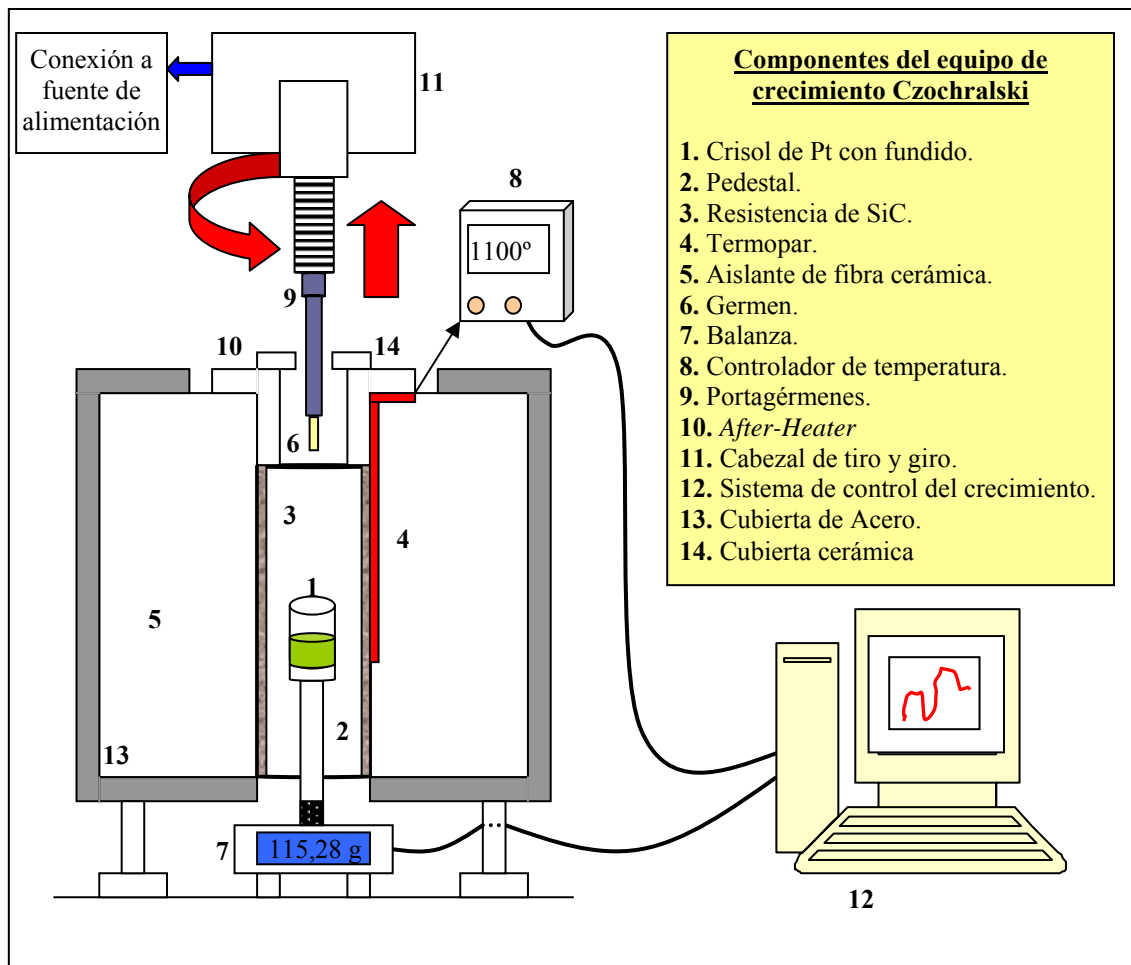
El extremo inferior del pedestal se conecta a una balanza Sartorius BA-4100S, con precisión de 0.01 g y peso máximo de medida de 4100 g, mediante la cual puede llevarse a cabo el control de masa. En la parte superior, se sitúa un *after-heater*, construido a partir de un tubo de alúmina, que sirve como elemento de control del gradiente térmico axial en el horno.

2.- El **sistema de control de temperatura** lo componen un termopar de Pt/ Pt-Rh(10%), situado en el interior del horno, cerca de la resistencia y en la región donde se sitúa el crisol. El termopar se conecta a un controlador Eurotherm 808, mediante el cual se regula el suministro de potencia al horno.

Tanto el controlador como la balanza están conectados a un ordenador personal, donde se procesan los datos y se controla el proceso de crecimiento. Para esta tarea se dispone de una serie de programas escritos en LABVIEW, con los que, además de desempeñar las tareas indicadas anteriormente, puede automatizarse el proceso de crecimiento en algunas etapas del mismo.

3.- El **mecanismo de tiro y giro**, se integra en una estructura rígida de aluminio. Se compone de un cabezal rotatorio en cuyo extremo se coloca el germen; dicho cabezal está unido a la estructura metálica mediante un par de raíles, sobre los que se desliza. El movimiento en la dirección vertical se realiza mediante un conjunto motor-reductora de par variable, que transmite el impulso al cabezal a través de un husillo. La velocidad de tiro es controlada mediante la tensión aplicada al motor. El giro se realiza en el mismo cabezal, a partir de un motor conectado a una fuente de alimentación, desde la que se controla el ritmo de giro.

4.- El fundido del material se realiza en **crisoles de platino** de 75 cm<sup>3</sup>, los cuales presentan grandes ventajas sobre otros recipientes como su elevado punto de fusión (~1760 °C) y su baja reactividad con los compuestos a crecer. Los modelos utilizados son el TI2-11 de la casa Heraeus, (68.2 g de masa, reforzado en base y con reborde en la parte superior) y FH-80 de la marca Platecxis (75 g de masa, reforzado en base y pared). Las dimensiones del crisol son del orden de 55 mm de diámetro en la base y 56 mm de altura.



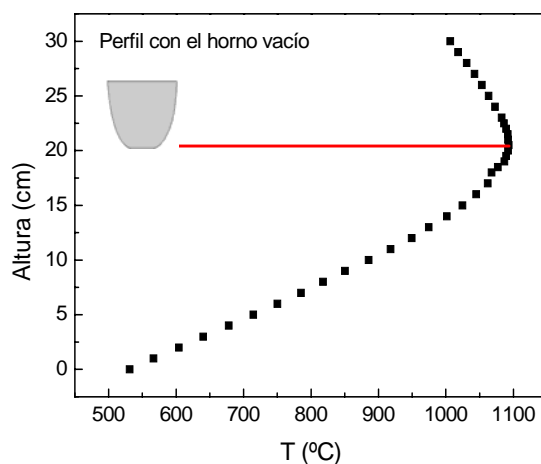
**Figura 4.6.** Esquema y fotografía del equipo de crecimiento Czochralski.

#### 4.4.1.B. Preparación previa

El crecimiento mediante el método de Czochralski requiere un gradiente de temperatura tal que el máximo desde el crisol hasta la salida del horno, ocurra en la base del crisol (configuración *hot-bottom*). De esta manera, se evita la nucleación cristalina en el fondo y en las paredes del crisol en detrimento del germen, y se reducen los daños al cristal crecido.

Para determinar la posición del crisol, previamente se mide el perfil axial de temperatura del horno. Para ello, se calienta el horno hasta un valor constante (unos 1000 °C), y se introduce un termopar centrado con respecto a la abertura. La altura del termopar se controla con el sistema de tiro. La Figura 4.7 muestra el perfil térmico del horno medido sin el crisol en su interior. El perfil obtenido tiene una forma parabólica, con un máximo térmico a la altura de 20.5 cm desde la parte inferior del horno; a partir de este punto la temperatura disminuye gradualmente al incrementar la altura. Es a la altura indicada por este máximo donde se colocará la base del crisol, ajustando el pedestal a la posición adecuada.

Adicionalmente a la medida con el horno vacío, es útil obtener el perfil del horno con un crisol lleno de material fundido en su interior. Mediante esta medida, se ha determinado la existencia de un gradiente térmico de  $\sim 1 \text{ Kcm}^{-1}$  dentro del fundido y  $\sim 10 \text{ Kcm}^{-1}$  fuera del fundido, cerca de la superficie, valores en el rango adecuado para crecer por el método de Czochralski. Una vez realizados estos primeros ajustes, se llena el crisol con unos 120 g del compuesto a cristalizar ya sintetizado, y se coloca en el interior del horno.



**Figura 4.7.** Perfil térmico del horno utilizado en el crecimiento Czochralski de DW y DMO.

El paso siguiente es estimar la **temperatura de cristalización**. Existen dos métodos básicos: por inspección visual, y por análisis de la disolución/crecimiento sobre un germen. En el primer caso, se funde el material, y se reduce la temperatura en intervalos de pocos grados, observando el fundido. El objetivo es determinar la temperatura en la que se produce la cristalización en la superficie del fundido, lo que se traduce en la aparición de pequeños centros sólidos en dicha superficie, que al continuar disminuyendo la temperatura aumentan su tamaño hasta formar “islas”.

En el segundo caso, se usa un germen como elemento de prueba. A una temperatura dada se hace contacto con el germen en el fundido y se anota la posición de contacto. Tras esperar un tiempo (entre 30 minutos y 1 hora) se extrae el germen hasta

romper el menisco, para inmediatamente después volverlo a introducir, determinando nuevamente la posición de contacto. Para la medida precisa de los puntos de contacto se utiliza un micrómetro de precisión 10  $\mu\text{m}$ . En función de que el segundo punto presente un valor mayor/menor que el primero, se tendrá crecimiento/disolución del germen, y la temperatura estará por debajo/encima del punto de cristalización, pasando a continuación a aumentar/reducir la temperatura. Este proceso se repite hasta que la diferencia entre 2 puntos de contacto consecutivos sea pequeña, del orden de 0.01 mm. La temperatura obtenida es el punto de cristalización.

Este segundo método es más preciso que el primero, aunque normalmente se emplean de forma sucesiva los dos, el primero para localizar rápidamente la región en torno a la que se da la cristalización, y el segundo, para acotar de forma precisa la temperatura.

Finalmente, y antes de comenzar el crecimiento, se monta el germen en el portagérmenes y se une al cabezal. Para la elección del germen debe buscarse un material con una estructura cristalina similar al compuesto a crecer, pero con una temperatura de fusión más elevada. Deben evitarse gérmenes con muchos defectos, para evitar su propagación al cristal. El uso del hilo de Platino como germen es muy común, pero tiene la desventaja de que el cristal no crece en una dirección predeterminada. Siempre que sea posible es conveniente emplear un cristal de la familia de los DW y DMO, y en las circunstancias en que la incorporación del dopante o la adición de flujo rebajen el punto de fusión, un germen monocristalino sin dopar es la alternativa ideal.

Con el crisol en el interior del horno, se centra el germen con respecto al crisol y al horno, para que el perfil radial de temperatura en torno al germen sea simétrico, y se estiman los puntos de contacto en altura del germen con el fundido.

#### 4.4.1.C. Proceso de crecimiento

Con el germen a una distancia de entre 3-5 cm de altura con respecto al fundido, se calienta el horno a una temperatura de unos 30-50 °C por encima de la temperatura de cristalización estimada anteriormente, manteniéndola constante varias horas con el objeto de que el material se funda homogéneamente.

A continuación, se aproxima lentamente el germen al fundido, y a la vez, se va reduciendo la temperatura, aproximándola al punto de cristalización. Debe cuidarse de no fundir el germen durante el descenso del mismo. En este punto, se inicia el crecimiento propiamente dicho, el cual se estructura en varias etapas. (Figura 4.8)

**C.1.- Contacto.** El germen en rotación contacta con la superficie del fundido. La velocidad de giro se ajusta a valores entre 8-15 rpm. Se observa la lectura de la balanza. Si la temperatura es la adecuada, la masa permanecerá prácticamente constante, con una ligera disminución (0.01g) a tiempos largos (varios minutos). Después de esperar para asegurar un contacto estable, se activa el tiro a ~1–2 mm/h, en función de que se crezcan matrices dopadas o puras. Debe controlarse la temperatura, bajándola lentamente, para mantener la unión.

**C.2.- Cuello del monocristal.-** Se ha comprobado, que es sencillo que los defectos del germen puedan transmitirse fácilmente al cristal, deteriorando su calidad final. Igualmente, es conocido que este problema puede minimizarse reduciendo en la etapa inicial el diámetro del cristal con respecto al del germen, a valores pequeños ( $\Phi \sim 1\text{mm}$ ), esto es, consiguiendo que la asimilación de masa sea baja (del orden de 1 mg/min, dependiendo de la velocidad de tiro). Con ello se genera el denominado

“cuello” del cristal, y junto con la correcta ejecución del contacto, es una de las partes más delicadas en el crecimiento.

**C.3.- Hombro.**-La parte que actúa como transición entre el cuello, y el cuerpo o cristal con el tamaño final deseado, se denomina hombro. En esta etapa, lo más importante es mantener una variación progresiva y creciente de la masa incorporada al cristal, o dicho de otra forma, una derivada segunda de la masa ( $d^2m(t)/dt^2$ ) constante. El proceso debe ser dilatado en el tiempo, reduciendo la temperatura lentamente, para evitar incorporaciones bruscas de material al cristal. Ello es sencillo en la primera etapa, con la derivada aun baja, pero a medida que el cristal adquiere una superficie mayor el control se complica, requiriéndose un compromiso entre la elección de un diámetro grande para el cristal y un control sostenido del proceso.

**C.4.-Cuerpo del monocristal.** Ésta es la etapa de crecimiento del cristal propiamente dicho. El objetivo es mantener el ritmo de incorporación de masa constante en el valor final alcanzado en el hombro, de manera que a medida que el cristal es izado, adquiere un diámetro constante, rasgo característico del método de Czochralski. Esta parte del crecimiento, puede prolongarse durante un día completo, dependiendo de la velocidad de tiro y del tamaño final deseado. Por ello, la ejecución de esta parte se ha automatizado con la ayuda de un programa en LABVIEW, que regula la temperatura en el horno para que la derivada temporal de la masa permanezca constante.

**C.5.- Separación del cristal y enfriamiento.** La separación debe ser lenta, hasta romper el menisco que forma el cristal con el fundido. A continuación se aplica una rampa de enfriamiento de 10-15 °C / h, para evitar un “choque térmico” brusco que pueda generar tensiones y roturas en el monocristal. Tras unos 4-5 días, se extrae el cristal del horno.

Los cristales obtenidos por el método de Czochralski, adoptan una geometría ovalada o cilíndrica, en función de que el crecimiento se realice partiendo de gérmenes orientados a lo largo de las direcciones **a** y **c** respectivamente. No obstante, debe recalarse que la geometría final depende de parámetros del crecimiento como la velocidad de rotación. El tamaño obtenido es del orden de 1-2 cm de diámetro y 5-6 cm de longitud. La parte de los cristales con mayor calidad óptica suele estar en los primeros 4-5 cm. La parte final se crece con un fundido ya en parte empobrecido por la evaporación de Na y W o Mo, por lo que es de peor calidad. La Figura 4.9 muestra algunos ejemplos de los monocristales de DW crecidos.

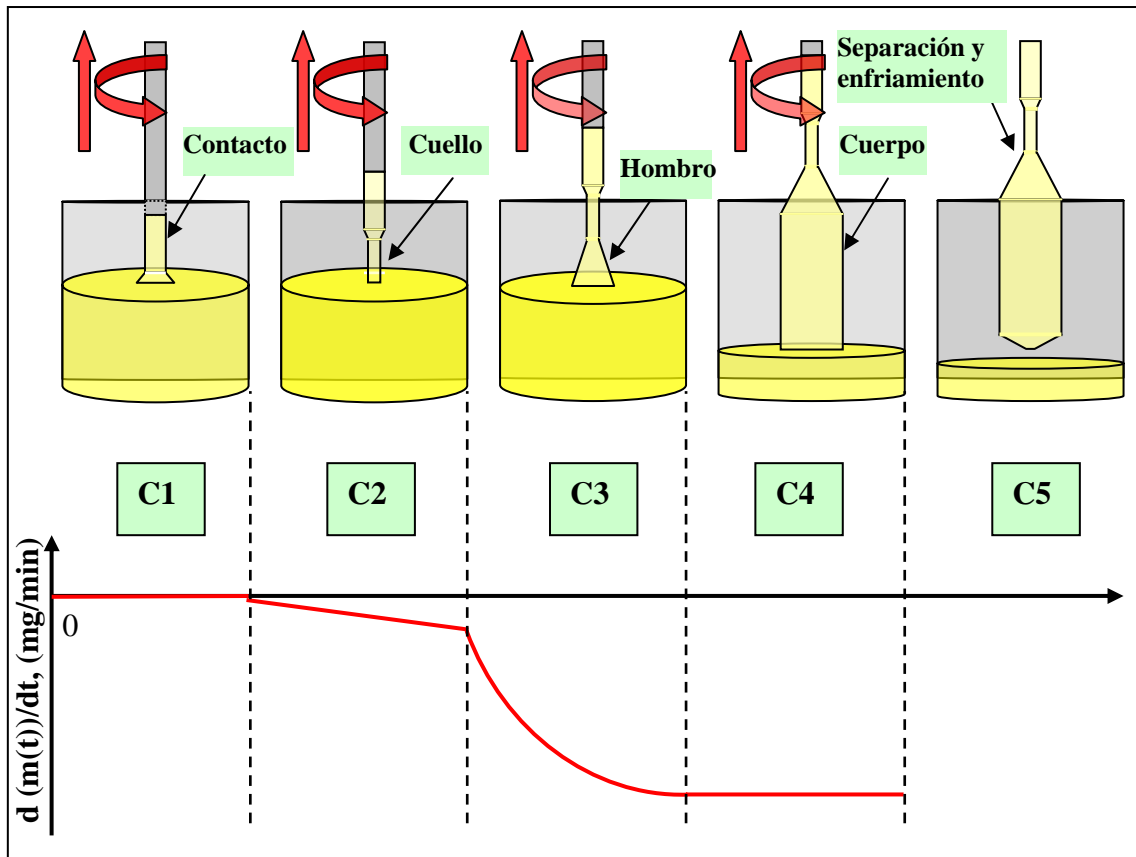


Figura 4.8. Esquema del proceso de crecimiento por el método Czochralski.

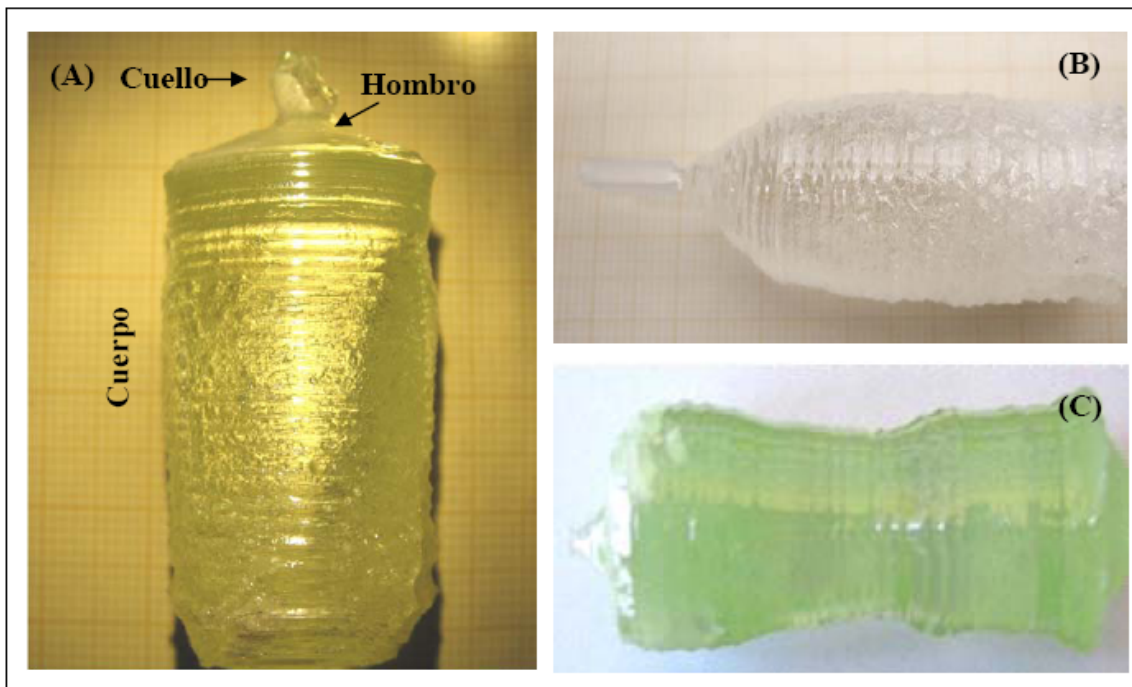


Figura 4.9. Imágenes de algunos monocristales de DW crecidos por el método Czochralski. (A) NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Y(12 mol%), (B) NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tm(0.2 mol%), (C) NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tm(5 mol%).

#### 4.4.2. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES A PARTIR DE SOLUCIONES A ALTA TEMPERATURA

Este método se utiliza cuando el material que se desea obtener en forma cristalina, presenta alguno de los siguientes inconvenientes:

1.-Fundido no congruente o con descomposición. En el primer caso las fases químicas del material sólido y del líquido procedente de su fusión son diferentes, mientras que la descomposición usualmente se produce con evaporación de parte de los elementos químicos del compuesto, dando lugar a una alteración en la composición.

2.-Existencia de transiciones de fase por debajo de la temperatura de fusión. A veces, la transición de fase consiste en pequeñas rotaciones moleculares, con poco impacto en el resultado del crecimiento, pero comúnmente implica una reestructuración de los elementos del compuesto, generando tensiones que pueden fracturar el cristal durante el enfriamiento.

3.-La estabilidad termodinámica de la fase no alcanza la temperatura de fundido.

4.-Materiales refractarios con un elevado punto de fusión.

Los tres primeros puntos hacen inviable el empleo del método de Czochralski o cualquier otro a partir de la fusión del compuesto estequiométrico. El cuarto, implica la sofisticación y encarecimiento del equipo experimental necesario. Los crisoles de Platino se reblandecen a unos 1400 °C, lo que obliga a endurecerlos mediante aleaciones de Pt /Au o Pt/Rh, con las que pueden calentarse hasta unos 1500 °C. Por encima de esta temperatura es preciso emplear crisoles de Iridio, sustancialmente más caros y más susceptibles al deterioro por ataque químico de las sustancias volatilizadas durante el calentamiento del compuesto a crecer. Los elementos calefactores más versátiles son las resistencias de hilo de Kanthal A1 con el que se puede calentar hasta 1200 - 1400 °C, dependiendo del entorno de trabajo (humedad, vacío...); para crecer materiales con mayor punto de fusión se necesitan resistencias de SiC (hasta ~1400 °C en condiciones atmosféricas) o MoSi<sub>2</sub> (hasta ~1550 °C). Para alcanzar temperaturas de trabajo aun mayores, se requieren resistencias de grafito o bien hornos de inducción. Adicionalmente, los tubos de alúmina utilizados en los hornos de crecimiento, deben sustituirse por zircona.

El método de flujo o solución a alta temperatura, es una de las mejores alternativas para solventar estas dificultades, empleándose en el crecimiento de dobles wolfratos desde los primeros trabajos en los laboratorios Bell<sup>13</sup>, y en los centros rusos<sup>14,15</sup>. Aplicado a las fases ordenadas de los DW, y en particular a aquellas que tienen al Potasio como catión monovalente, ha alcanzado rango de maestría, permitiendo la obtención de cristales libres de macrodefectos de alta calidad.<sup>16, 17</sup>

Independientemente de las distintas variantes que existen, el crecimiento en solución parte de la mezcla del material a crecer (**soluto**) y de un solvente denominado **flujo**. El flujo debe ser un compuesto con punto de fusión menor que el material que se desea cristalizar, poco volátil, capaz de disolver gran cantidad de soluto y de fácil separación al concluir el crecimiento. Además debe evitarse en la medida de lo posible la introducción en el flujo de elementos distintos a la composición del cristal. En el caso en que todos los componentes del flujo se encuentren en el soluto, el solvente se denomina **auto-flujo**.

De todo lo dicho anteriormente, se concluye que la mezcla soluto / solvente aplicada en los crecimientos a partir de solución a alta temperatura resuelve los cuatro problemas planteados al inicio de la sección. Por un lado reduce el punto de fusión por



debajo de posibles transiciones de fase o límites termodinámicos, y por otro, compensa pérdidas por volatilidad. Además, los cristales obtenidos por este método están facetados, y las caras corresponden a planos cristalinos lo que facilita su orientación por inspección visual.

Existen, no obstante, al menos 3 grandes desventajas que hacen preferible, cuando es posible, el método de Czochralski. La primera, es el tiempo de crecimiento de monocristales, que puede ser cercano a un mes, frente a los 5 - 7 días del método de Czochralski. Esto hace necesario disponer de una infraestructura con muchos hornos, para hacer eficiente el crecimiento. La segunda es el tamaño de los cristales, del orden de 1 - 2 cm de longitud para un proceso de 1 mes, comparado con los 6 - 7 cm/semana que aporta el método de Czochralski a igualdad de volumen del crisol. La tercera, es la búsqueda del flujo adecuado a cada material, manteniendo las premisas de reducir en magnitud suficiente la temperatura de fusión de la mezcla, y evitar la contaminación con especies extrañas.

El fundido de los compuestos  $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$  es congruente para  $\text{Ln} = \text{La-Er}$  e incongruente para  $\text{Ln}=\text{Tm, Yb, Lu}$ . Así para la obtención de los monocristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$  utilizados en este trabajo se ha empleado la técnica de crecimiento a partir de solución a alta temperatura en su variante TSSG. Como solventes se han elegido dos compuestos,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , los cuales se ajustan a las premisas de selección del flujo indicadas al inicio del apartado. En el proceso de crecimiento, se ha contado con la ayuda de la doctora Xiumei Han del ICM. A continuación se describen los detalles de este método.

#### 4.4.2.A. Equipo experimental.

El equipo necesario en los crecimientos a partir de solución es, en general, más sencillo que en el método de Czochralski. Las diferencias fundamentales a tener en cuenta son:

1.-Dado que no es necesario un control de la masa, la base del horno puede aislarse. El *after-heater* se diseña de tal forma que incluya dos orificios laterales, para controlar visualmente el crecimiento. Ambas modificaciones se proyectan para evitar fluctuaciones térmicas durante el crecimiento. El fundido del conjunto soluto-flujo se produce a una temperatura más baja que la del soluto; por ello, pueden utilizarse resistencias con menor temperatura límite de trabajo. En nuestro caso los hornos utilizados disponían de resistencias de Khantal A1.

2.- El **mecanismo de tiro requerido**, es manual en el primer caso (TSSG), y automatizado en el segundo (Czochralski).

#### 4.4.2.B. Preparación previa

En el resto de este apartado, se concretará la información relativa al crecimiento del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ , que es el wolframato obtenido por la técnica de flujo en esta tesis.

En el crecimiento por flujo, existen distintas variantes en las que se trabaja en configuración de hot-bottom (TSSG) o con gradiente axial nulo (crecimiento epitaxial a partir de solución). En el caso que nos ocupa (TSSG), es preciso seguir el mismo método que en el crecimiento por Czochralski, para ajustar la altura del pedestal, de forma que la base del crisol quede a la altura en el horno donde la temperatura es mayor.

Seguidamente, se determina la proporción soluto / solvente adecuada. Para ello, se hacen medidas de análisis térmico para obtener la **curva de solubilidad**, donde se representa la temperatura de cristalización para distintas concentraciones de soluto.

Como composición de la mezcla se elige un valor de la parte inicial de la curva (10-15 mol% de soluto), valor que depende del tipo de solvente utilizado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  o una mezcla de ambos). Ver más detalles en la Tabla 4.1.

El criterio seguido en la elección del porcentaje de soluto es el empleo de un valor lo suficientemente elevado como para que la tasa de cristalización no sea demasiado baja, y alejado de la parte plana de la curva (proporciones de soluto por encima del 20% molar), en la que pequeñas variaciones de temperatura, producen grandes cambios en el grado de saturación de la solución.

La determinación de las condiciones térmicas de crecimiento se realiza una vez conocida la proporción soluto / flujo. Se trata de estimar la temperatura de cristalización con el crisol en el interior del horno. Debe tenerse en cuenta, que en la medida de la curva de solubilidad, se usan pequeñas cantidades de material ( $< 1 \text{ g}$ ), y que el calibrado del equipo de Análisis Térmico Diferencial no es el mismo que el del horno. Los métodos para hallar la temperatura de cristalización, conocida en los crecimientos en solución como **temperatura de saturación**, son similares a los comentados para el método de Czochralski.

Conocidas todas las variables comentadas anteriormente, se introduce el crisol con la mezcla ( $\sim 300 \text{ g}$ ) en el interior del horno, se monta el germen (cristales de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , orientados en la dirección *c*) en el portagermenes, se acerca a unos 3-5 cm de la solución y se centran todos los elementos.

#### 4.4.2.C. Proceso de crecimiento

Inicialmente se eleva la temperatura unos  $50^\circ\text{C}$  por encima de la temperatura de saturación, y se mantiene dicha temperatura durante unos 2 días para asegurar una buena homogeneización del conjunto flujo-soluto. A continuación se aproxima lentamente el germen al fundido, y se reduce al mismo tiempo la temperatura, acercándola al punto de cristalización. El crecimiento como tal no tiene tantas etapas diferenciadas como ocurría con el método de Czochralski. Las tres básicas son:

**C.1.- Contacto.** Antes de alcanzar el punto de cristalización, se mantiene la temperatura  $1^\circ\text{C}$  por encima, antes de contactar con el germen en el fundido. El contacto se realiza lentamente, hasta formar el menisco, activando la rotación a unas 35 rpm. El incremento de temperatura sobre el punto de saturación favorecerá el fundido de las primeras capas del germen. Pasado un tiempo corto de 5-10 minutos, se baja la temperatura hasta el valor de saturación, o  $1^\circ\text{C}$  por debajo para iniciar el crecimiento.

**C.2.- Crecimiento.** El germen, en contacto con la solución sobresaturada, actúa como centro de nucleación, en torno al cual crece el cristal. Manteniendo el giro, se programa una rampa de descenso térmico a un ritmo de  $\sim 0,05^\circ\text{C/h}$ , durante un intervalo de temperatura,  $\Delta T$ , variable según el tamaño del cristal que se desea obtener (entre  $5$  y  $20^\circ\text{C}$  para el  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ ). Esta etapa puede extenderse en el tiempo entre 1 semana y 20 días, en función de  $\Delta T$ .

Durante el crecimiento no se ha utilizado un sistema de tiro, permaneciendo fijo el germen durante todo el proceso.

El control del crecimiento se realiza visualmente a través de los orificios practicados en el *after-heater*.

**C.3.- Separación y enfriamiento.** Finalizado el crecimiento, la separación del cristal del fundido debe ser progresiva y lenta, del orden de  $1 \text{ mm}$  cada  $5 \text{ min}$ , hasta que el menisco rompa. A continuación se incrementa la velocidad de giro a 50-60 rpm para eliminar los restos de flujo adheridos a la muestra. Hecho esto, se enfría el cristal

aplicando rampas sucesivas de 5 °C/h hasta 750 °C, de 10 °C/h entre 750 y 600 °C y de 15 °C/h hasta 25 °C. Al alcanzar la temperatura ambiente, se extrae el cristal del horno, para concluir el proceso.

La Tabla 4.1 resume las condiciones utilizadas para el crecimiento de monocristales de  $\text{NaLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$  mediante el método TSSG. El tiempo total ( $t_c$ ) del crecimiento incluyendo, el calentamiento, la homogeneización del fundido, el crecimiento propiamente dicho y el enfriamiento, puede extenderse desde 12 días hasta más de 1 mes, dependiendo del tamaño de cristal deseado. Para el caso del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , el cristal adopta una geometría piramidal, con múltiples facetas representativas de las direcciones cristalográficas de crecimiento (ver Capítulo V, Figura 5.7.A).

$[\text{Tm}]_F$ (% mol)	Solvente	Sol/Solv (mol/mol)	$T_s$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$V_{\text{GIRO}}$ (rpm)	$t_c$ (días)
5	1 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ :1 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	1/9	885	17	35	25
10	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	1/7.2	913.5	5.5		12

**Tabla 4.1.** Parámetros empleados en el crecimiento de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2\text{:Tm}$  por TSSG. **Notas:**  $[\text{Tm}]_F$  = concentración de Tulio en el fundido;  $T_s$  = temperatura de saturación;  $\Delta T$  = intervalo de descenso de la temperatura;  $V_{\text{GIRO}}$  = velocidad de giro;  $t_c$  = tiempo de crecimiento.

#### 4.4.3. CRECIMIENTO DE LÁMINAS EPITAXIALES MEDIANTE LA TÉCNICA DE EPITAXIA EN FASE LÍQUIDA (LPE)

La técnica LPE es un proceso de crecimiento de lámina delgada sobre un sustrato. El sustrato se introduce en una solución compuesta por una mezcla del material a crecer y un flujo, donde ajustando el grado de saturación se induce el transporte de materia sobre el sustrato, dando como resultado el crecimiento de la lámina delgada. El grado de sobresaturación impone la velocidad de crecimiento y, en gran medida, la calidad de la lámina, debido a que la formación de la capa se produce a partir de la integración de unidades de crecimiento, cuya disposición en el sustrato está determinada por la velocidad de llegada de estas unidades al sustrato. La sobresaturación, junto al tiempo de crecimiento, determinan el espesor final de capa que se obtendrá.

Se trata de una técnica que reúne las ventajas de los métodos de crecimiento a partir de solución a alta temperatura (crecimiento en cuasiequilibrio, operación por debajo de temperaturas de transición de fase,...), destacando entre otras técnicas de crecimiento de lámina delgada por una tasa de crecimiento elevada (decenas de  $\mu\text{m}$  por hora) y la necesidad de un instrumental mucho más sencillo y menos costoso.

Inicialmente, se aplicó como método para la fabricación de recubrimientos de Ti sobre otros metales como Cu y Fe.<sup>18</sup> A partir de la década de los 60, experimentó un gran auge, debido a su empleo en la obtención de películas de GaAs,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y otros compuestos semiconductores de interés en la industria electrónica.<sup>19,20, 21</sup> Además del interés por estos semiconductores, pronto se descubrió la idoneidad del método para crecer materiales con aplicaciones fotónicas tales como  $\text{LiNbO}_3$ <sup>22, 23</sup>, KTN<sup>24</sup>, los granates,<sup>25</sup> sobre todo el  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , tanto puro<sup>26</sup> como con iones activos del grupo de los lantánidos,<sup>27, 28,29</sup> el  $\text{SeZn}$ <sup>30</sup> o el KTP.<sup>31</sup> La aplicación del método LPE a los DW y DMO es relativamente reciente, siendo las matrices ordenadas de Potasio las primeras en las que se utilizó. El primer trabajo data del año 2003, y trata el crecimiento epitaxial de  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>32</sup> Un resumen de cómo ha evolucionado la investigación sobre el crecimiento epitaxial en DW se recoge en la sección 5.3 de esta tesis.

Existen muchos factores que intervienen en el resultado del crecimiento epitaxial, entre los cuales pueden destacarse:

1.-**Grado de sobresaturación de la solución.** Definido como  $\sigma = 100(c/c_0 - 1)$ , donde  $c$  y  $c_0$  son las concentraciones de soluto en la solución a la temperatura de crecimiento y saturación respectivamente, calculadas a partir de la curva de solubilidad. Este valor depende del tipo de solución utilizada y de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) con respecto al punto de saturación aplicada en el crecimiento. Debe encontrarse un equilibrio entre un bajo valor de  $\sigma$ , que implicaría una tasa de cristalización muy reducida, y un valor elevado, con el que pequeños cambios en la temperatura producirían grandes variaciones en el grado de saturación, obteniéndose capas policristalinas. Los valores de  $\sigma$  empleados para el crecimiento de DW monoclinicos varían en la bibliografía entre un 4 y 6 %.<sup>33</sup>

2.-**Diferencia de parámetros de red (“lattice mismatch”).** La divergencia entre los parámetros de red del sustrato y la lámina crecida, determina la aparición de tensiones durante el crecimiento que pueden dar lugar a la formación de defectos extensos (dislocaciones). Para una temperatura dada  $T$ , este parámetro se expresa en la forma  $f_{\text{MISMATCH}, T} = (a_{\text{SUST}, T} - a_{\text{CAPA}, T}) / a_{\text{CAPA}, T}$ , con  $a_{\text{SUST}, T}$  y  $a_{\text{CAPA}, T}$  el valor del parámetro de red en el sustrato y la lámina respectivamente. Algunos autores, definen esta magnitud de forma similar, pero en base a las áreas en sustrato y capa expresadas con los índices de Miller ( $hkl$ ) (ver ref. 34). En función de que  $f_{\text{MISMATCH}, T}$  sea mayor o menor que cero, se habla de un esfuerzo tensil o compresivo sobre la lámina. Para obtener una buena calidad de lámina, debe minimizarse todo lo posible este parámetro. El caso ideal es la homoepitaxia, donde vale cero. Nótese que esta condición limita la cantidad de dopante (RE) utilizado al crecer epitaxias de DW de la forma DW:RE sobre un sustrato puro DW.

3.-**Espesor crítico.** No es posible obtener capas epitaxiales de cualquier espesor. Existe un límite inferior, cuantificado en torno a unos pocos nanómetros, y un límite superior que no supera unos pocos cientos de micras ( $200 \mu\text{m}$ ). A partir de este espesor, las tensiones sobre la lámina son tan elevadas, que ésta se fractura, perdiendo su carácter epitaxial.

4.-**Calidad y mecanizado del sustrato.** Tanto la disponibilidad de un sustrato de buena calidad óptica, como un correcto mecanizado (orientación, corte y pulido) del mismo, son determinantes para un crecimiento epitaxial adecuado. Defectos, como fracturas o burbujas en superficie, actúan como centros de nucleación rápida, con lo que se pierde el control al crecer la lámina, dando lugar a una capa policristalina. Igualmente, errores en el mecanizado, pueden hacer perder la orientación del sustrato alterando el ajuste de los parámetros de red de la lámina y el sustrato

5.-**Características del equipo de crecimiento.** Se necesita un horno en el que el gradiente axial sea prácticamente nulo, para que el espesor de la epitaxia sea uniforme a lo largo del sustrato. Igualmente, el control de temperatura y la velocidad de giro son críticas para crecer una buena lámina epitaxial.

En esta tesis, se quiere demostrar la viabilidad del crecimiento epitaxial en dobles wolfratos de Sodio, en concreto, se quiere probar el crecimiento heteroepitaxial (ver sección 5.2.1) a partir del ajuste de los parámetros de red del conjunto lámina - sustrato. Seguidamente, se comentan las técnicas experimentales asociadas al método LPE.

#### 4.4.3.A. Equipo experimental

El equipo de crecimiento LPE utiliza dispositivos comunes al método de crecimiento a partir de solución a alta temperatura. El horno se ha diseñado de tal forma que presente un gradiente axial muy bajo, del orden de  $0,3\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{cm}$ . Los sistemas de control de temperatura y giro no difieren de los presentes en los equipos para crecer en volumen.

No se emplea ningún mecanismo de tiro, salvo aquel destinado a posicionar el sustrato en el interior del horno. Puesto que el control de esta posición debe ser muy estricto, a fin de conocer con precisión los puntos de contacto y separación del sustrato en el fundido, se han añadido dos micrómetros a la estructura del horno. Detalles sobre la caracterización del horno de crecimiento se dan en el Capítulo V de Resultados Experimentales.

#### 4.4.3.B. Preparación previa y proceso de crecimiento de láminas delgadas

En realidad el crecimiento de películas delgadas, necesita de dos procesos de cristalización separados. Por un lado, deben prepararse sustratos, para lo que se requiere crecer monocristales, preferentemente mediante una técnica de alto rendimiento como el método de Czochralski, y mecanizarlos posteriormente. A continuación, puede crearse la lámina delgada tomando como base esos sustratos. Entre ambos puntos, hay un conjunto de procesos que se enumeran a continuación. La discusión en profundidad de los mismos, está en el capítulo V sobre resultados experimentales.

##### 1.-Elección de los materiales que constituyen el conjunto lámina-sustrato.

Los compuestos de la lámina y el sustrato se escogen de tal forma que la diferencia de parámetros de red de ambos sea nula. Para conseguir esta condición, una alternativa es dopar convenientemente ambos compuestos, siendo necesario conocer de forma precisa la evolución de los parámetros de red con el porcentaje de dopante introducido en la red. En esta línea, y siguiendo los pasos indicados en el Capítulo V, se ha optado por crecer láminas dopadas con Iterbio sobre sustrato modificado con Itrio, en dos variantes:  $\text{NaLa}_{0,90}\text{Yb}_{0,10}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustrato de  $\text{NaLa}_{0,88}\text{Y}_{0,12}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}_{0,92}\text{Yb}_{0,08}(\text{WO}_4)_2$  sobre  $\text{NaGd}_{0,88}\text{Y}_{0,12}(\text{WO}_4)_2$ .

**2.-Crecimiento y mecanizado de sustratos monocristalinos** de  $\text{NaT}_{0,88}\text{Y}_{0,12}(\text{WO}_4)_2$ ,  $T = \text{La, Gd}$  empleando el método de Czochralski.

**3.-Caracterización de la solución.** El compuesto de la lámina se mezclará con un flujo,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , y las propiedades de la mezcla dependerán de la proporción soluto/solvente. Para caracterizar la solución, y elegir la proporción adecuada, se realizan medidas de Análisis Térmico Diferencial. La concentración de soluto elegida, 4,83 % y 4,72 % molar para el  $\text{NaLa}_{0,90}\text{Yb}_{0,10}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}_{0,92}\text{Yb}_{0,08}(\text{WO}_4)_2$  respectivamente, cumple dos premisas: una cristalización controlada, y un ritmo no muy bajo de depósito de material sobre el sustrato.

**4.-Preparación del crecimiento.** Esta parte comprende la medida del perfil térmico del horno, la estimación de la temperatura de cristalización y el montaje del sustrato y su ajuste en el horno.

**5.-Crecimiento epitaxial.** La fase del crecimiento implica sumergir una porción del sustrato en la solución regulando, mediante la variación de la temperatura, el grado de saturación en el fundido. Típicamente, para las dos variantes estudiadas, la temperatura de trabajo se encuentra en el rango de  $910\text{-}930\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se aplica un movimiento de rotación en el sustrato con el fin de facilitar por una parte la homogeneización de la solución, y por otra el transporte de masa al sustrato. Las velocidades de rotación

ensayadas están en el intervalo de 10 a 40 rpm, aunque como se discute en el Capítulo V, los mejores resultados se obtienen a valores bajos de esta velocidad. Junto con el grado de saturación, el tiempo de crecimiento es una variable importante para fijar el espesor de lámina. Los experimentos se han extendido desde los 30 minutos de los más rápidos, a las 4 horas de los de mayor duración.

La extracción del sustrato con la epitaxia, al igual que la entrada, debe ser dilatado en el tiempo para evitar daños al conjunto.

#### **4.4.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE DOBLES WOLFRAMOS Y DOBLES MOLIBDATOS**

Para analizar la composición de los DW cristalinos obtenidos por los tres métodos de crecimiento descritos anteriormente, se han utilizado los métodos de espectroscopia de fluorescencia de rayos X con dispersión de longitud de onda (WDXRF, por sus siglas en inglés) y la absorción óptica para comparar de manera relativa la concentración de dopantes entre cristales con la misma matriz.

La WDXRF permite analizar muestras sólidas, evitando de este modo la disolución de los wolfratos, la cual da lugar problemas de precipitación tanto en medios ácidos como en básicos. Para la realización de las medidas, se ha contado con la colaboración del profesor F. J. Valle del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC .

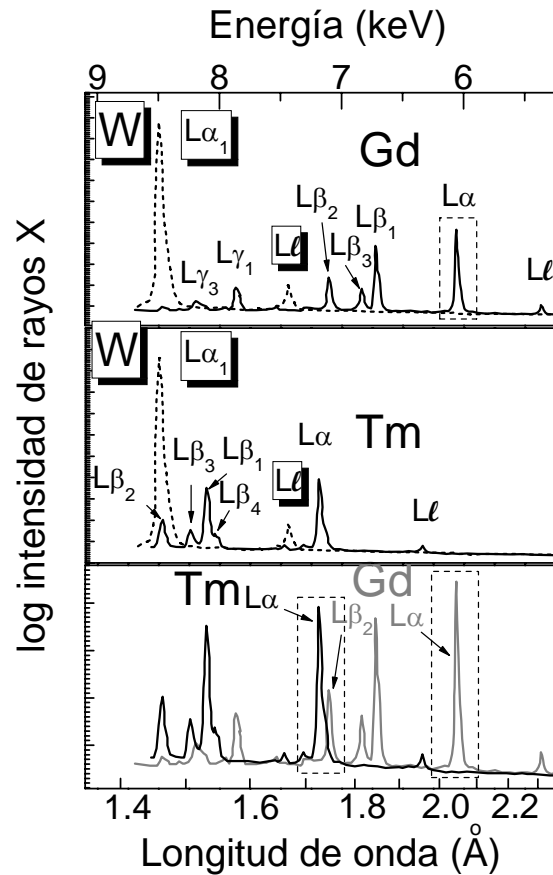
La técnica de WDXRF analiza la emisión de rayos X, como resultado de la desexcitación electrónica, en átomos ionizados previamente en sus capas electrónicas internas mediante RX incidentes. Se ha empleado la variante con dispersión en longitud de onda, en la que los fotones emitidos por la muestra son dispersados por difracción en un cristal antes de proceder a su detección.

El equipo utilizado en las medidas ha sido un espectrómetro secuencial MagiX equipado con un generador de 2.4 kW y un tubo generador de rayos X con ánodo de Rh. Como elementos dispersores se han empleado cristales de LiF(200), LiF(220) o una microestructura hecha con Si y W, conocida como PX1.

La muestra a analizar se ha preparado en forma de discos sólidos circulares. Para ello se mezcla el cristal molido con  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . A continuación, la mezcla se funde en crisoles de Platino, y se introduce en un molde a 800 °C, para enfriarla finalmente a temperatura ambiente mediante aire (en un tiempo corto,  $t < 1\text{min.}$ ). Con el uso de estas pastillas, se corrigen los efectos del tamaño de partícula y otros similares.

Previamente al inicio del análisis se identificaron las líneas de emisión de los elementos constituyentes del compuesto que no solapan entre sí. Con este fin, se prepararon discos con mezcla de sólo dos elementos del compuesto, esto es, T/W, Tm/W y Tm/Y (T= Ga, La, Y o Lu). La Figura 4.10 ilustra los solapamientos existentes para el caso del  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$  y las líneas de emisión seleccionadas para este monocristal. La Tabla 4.2 resume las condiciones experimentales utilizadas para el análisis de cada ión.

Se han realizado curvas de calibración independientes para cada elemento de interés mediante la preparación de discos patrón. Estos discos se obtuvieron mezclando los óxidos  $\text{T}_2\text{O}_3$  (T = Y, La, Gd o Lu),  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en las proporciones adecuadas para reproducir la composición del cristal a analizar, así como una composición inferior y otra superior en el catión de interés. Estas mezclas se funden en  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  para la obtención de los discos. De esta manera la concentración de los cationes de interés en el patrón abarca un rango dentro del cual se encuentra la concentración de ese catión en el cristal estudiado.



**Figura 4.10.** Emisiones de fluorescencia de rayos X analizadas para determinar solapamientos en los iones constituyentes de los DW.

Elemento	Línea	Energía (keV)	Longitud de onda (Å)	Cristal dispersor	Colimador (μm)	Detector	Voltage del ánodo (kV)	Corriente de ánodo (mA)
Na	Kα	1.041	11.9090	PX1	700	Flujo	30	80
W	Lβ <sub>1</sub>	9.671	1.2820	LiF(200)	150	Centelleo	60	40
La	Lα	4.650	2.6663	LiF(200)	150	Flujo	50	48
Gd	Lα	6.056	2.0472	LiF(200)	150	Flujo	60	40
Y	Kα	14.956	0.8290	LiF(220)	150	Centelleo	60	40
Tm	Lα	7.179	1.7270	LiF(200)	150	Flujo	60	40
Yb	Lα	7.414	1.6723	LiF(200)	150	Flujo	60	40

**Tabla 4.2.** Condiciones de trabajo seleccionadas para el análisis de los distintos elementos mediante fluorescencia de rayos X, por dispersión en longitud de onda.

Midiendo las áreas de los picos de cada elemento en las líneas indicadas en la Tabla 4.2, se obtienen valores ajustables a una recta de ecuación  $C_{NOM} = D + E \times I_{WDXRF}$ . De esta forma, la concentración de los distintos elementos en un monocristal puede conocerse a partir de la medida de la intensidad del área de la curva de emisión de cada elemento en el disco con composición bajo estudio, y usando las rectas de calibración de la composición, obtenidas con el juego de discos patrón asociados a dicho cristal.

La mayor parte de los experimentos se han realizado para conocer la concentración del catión trivalente (La, Gd, Lu o Y) y el dopante (Tm) en los monocristales. Con ello, puede calcularse el coeficiente de segregación  $K = [Tm]_{CRISTAL}/[Tm]_{FUNDIDO}$  y evaluar posibles modificaciones de la estequiometría del cristal durante el crecimiento. Una explicación más detallada de las medidas de WDXRF y su aplicación en los dobles wolfratos puede encontrarse en la ref. 35.

Una vez que la concentración de  $Tm^{3+}$  fue determinada para un cristal de composición  $NaT_{1-x}Ln_x(WO_4)_2$ , típicamente con  $x > 0.01$  ( $>1$  at%), se utilizó la **absorción óptica** como método alternativo para la determinación de la concentración del dopante utilizando como referencia el valor de concentración obtenido mediante WDXRF. La comparación de las intensidades de pico o del área integrada de las bandas de absorción del dopante permite calcular su concentración en la muestra, empleando la igualdad de la sección eficaz de absorción con una muestra de referencia (ver apartado 8 de este capítulo). Este método se ha aplicado con éxito en la medida de cristales con baja concentración de dopante ( $\approx 0.2$  % at), o bajo espesor como las epitaxias, donde la WDXRF no es aplicable debido a la baja intensidad de la fluorescencia de rayos X asociada al lantánido activo.

## 4.5. ORIENTACIÓN, CORTE Y PULIDO DE MONOCRISTALES

Después del crecimiento y del análisis de la composición de los cristales, el siguiente paso es la preparación de muestras para su uso en los experimentos de espectroscopia y demostración laser con dobles wolfratos y dobles molibdatos (DW y DMO). Este aspecto se describe a continuación.

### 4.5.1. ORIENTACIÓN DEL CRISTAL

Los DW y DMO de Sodio que se han crecido tienen estructura cristalina tetragonal, por lo que sus ejes cristalográficos [**a** (100), **b** (010), **c** (001)] son perpendiculares entre sí, y **a** = **b**. Puesto que las propiedades físicas son altamente dependientes de la anisotropía en el cristal, es necesario determinar de forma precisa la posición de los ejes (**a** y **c**).

Para ello, se emplea el **método de Laue por reflexión** ilustrado en la Figura 4.11. Este método analiza la reflexión de rayos X sobre una muestra cristalina, siguiendo la ley de Bragg (Ecuación 4.1). A diferencia de la DRX de muestras en polvo descrita anteriormente, la radiación incidente es policromática y el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra se mantiene constante en la dirección normal al plano del detector, que se deja fijo. Para un valor de  $\lambda$  dado, la ley de Bragg se cumple para una única familia de planos ( $hkl$ ), y la dirección del haz reflejado dependerá de la orientación del cristal respecto al haz incidente. Aunque la difracción abarca un rango 0-360°, como detector se utiliza una película fotográfica lo que limita el rango de ángulos de difracción detectados.



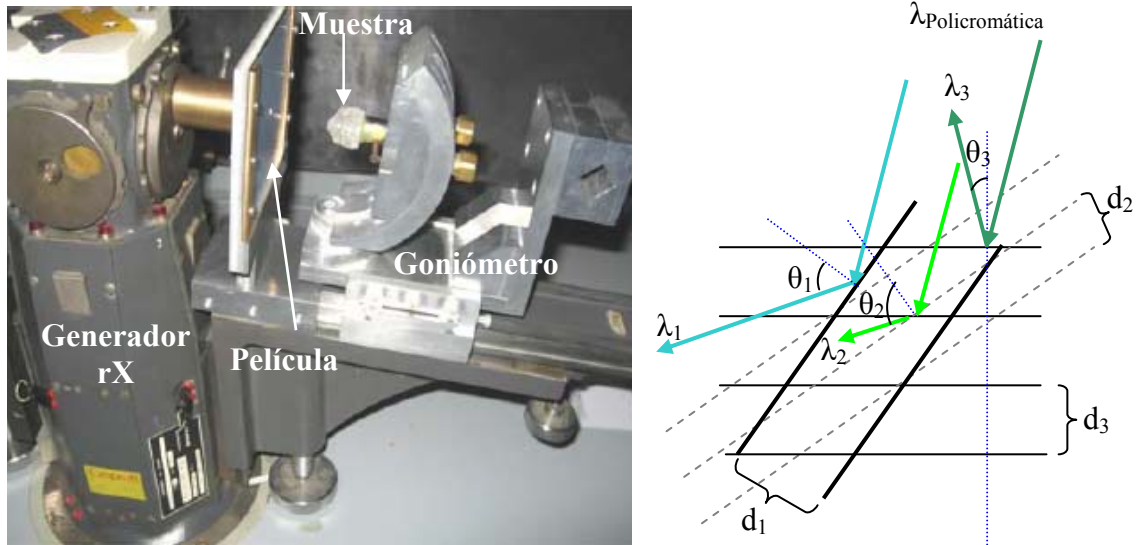
El resultado del difractograma Laue es un punto central intenso, correspondiente a la reflexión del haz policromático, y puntos externos debidos a la reflexión sobre una familia de planos paralelos  $hkl$ . Para localizar una dirección cristalina determinada, debe obtenerse el patrón relativo a la reflexión en los planos perpendiculares a la misma.

Si bien existen programas informáticos, y plantillas standard para simular estos patrones, y facilitar la identificación de direcciones cristalinas,<sup>36, 37</sup> la simetría del cristal permite intuir la orientación ya que los ángulos entre planos  $hkl$  se reproducen en la proyección estereográfica impresa en la imagen Laue.

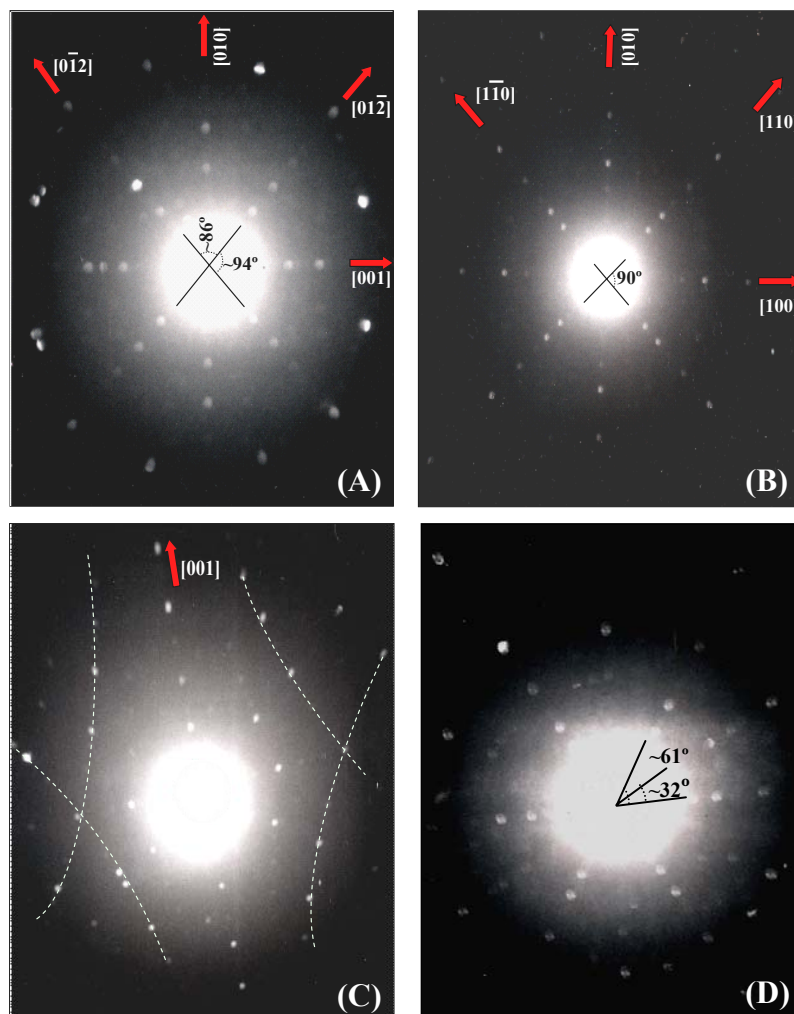
La Figura 4.11 muestra el equipo experimental utilizado. La muestra se coloca en un goniómetro de tres grados de libertad y con  $1^\circ$  de precisión en los giros. Sobre ella, incide un haz de rayos X producidos en un ánodo de W (2 kW) alimentado por un generador Siemens modelo Kristalloflex 700, cuyas condiciones de operación más comunes han sido 20 kV de tensión y 40 mA de intensidad de corriente, a fin de minimizar la fluorescencia de las muestras. Antes de incidir sobre el cristal, el haz se colima a diversas aperturas numéricas. En nuestro caso las divergencias del haz más frecuentes fueron de  $0.5$  o  $1.0^\circ$ .

La reflexión de los rayos X sobre la muestra es recogida en placas. Inicialmente se emplearon placas fotográficas Polaroid (Polapan nº 57) de un solo uso. Este soporte fotográfico ha sido descatalogado recientemente por la firma comercial, por lo que actualmente se utilizan placas termofotosensibles de la casa Ditabis.<sup>38</sup> Estas placas están fabricadas a partir de una resina en la que se introducen pequeños cristales de bromuro de Flúor y Bario. El haz de rayos X retrodispersado excita los átomos de estos cristales, llevando sus electrones a un estado cuasiestable, que en oscuridad se mantiene durante varias horas. La lectura de la información contenida en la placa se realiza mediante iluminación con un láser rojo, cuya misión es excitar la emisión de radiación azul contenida en los átomos excitados. La intensidad luminiscente que emite cada región de la placa es proporcional a la dosis de rayos X recibida durante la impresión, por lo que el resultado final es equivalente al obtenido con las placas Polaroid. La sensibilidad de ambos tipos de placas es similar. La placa puede borrarse fácilmente mediante iluminación con luz blanca durante 10-15 minutos, permitiendo su reutilización un gran número de veces. El tiempo de impresión depende de la apertura del colimador, pero nunca menor de 1-2 h para el colimador de mayor apertura numérica (divergencia de  $1.0^\circ$ ).

Tras revelar la imagen, ésta se analiza con ayuda de unos patrones, y se corrige la posición de la muestra en el goniómetro mediante una red de Greninger. El difractograma se repite hasta localizar las caras principales del cristal, **a** y **c**. La Figura 4.12 muestra las imágenes de los patrones Laue asociados a las direcciones de corte más comunes de los dobles wolframatos y dobles molibdatos tetragonales. Cabe señalar que el patrón de la cara **a** presenta simetría de orden 2 y que los ángulos entre las líneas de reflexión (012) y (012) no forman un ángulo recto. Por el contrario el patrón Laue de una cara **c** se caracteriza por puntos que se disponen a lo largo de dos líneas que intersectan a  $90^\circ$ , como corresponde al ángulo formado por los ejes cristalográficos **a** y **b** de la red tetragonal. El patrón Laue correspondiente a la cara (110) muestra una característica simetría de orden 2, también presente en la red cristalina alrededor de esta dirección.



**Figura 4.11.** Sistema de excitación y detección de imágenes Laue difractadas por los monocristales. A la derecha se muestra un esquema de la aplicación de la ley de Bragg en el método Laue.

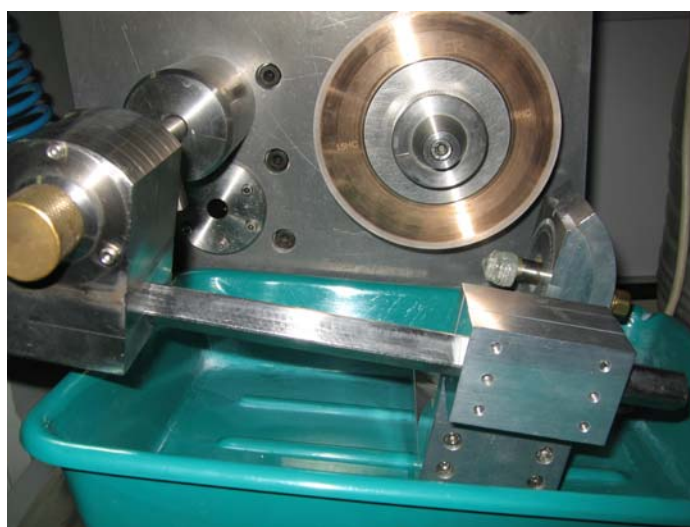


**Figura 4.12.** Difractogramas Laue de monocristales de DW tomados para las direcciones principales: (A) Cara (100). (B) Cara (001). (C) Cara (110). (D) Cara (111). En (C), con líneas punteadas, se muestran unas parábolas representativas del Lauegrama de la cara (110).

#### 4.5.2. MECANIZADO

Una vez orientado el cristal y sin desmontarlo del goniómetro, éste se traslada a una cortadora (Figura 4.13), y mediante una lija (Buehler P400) de 35  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, se desbasta un plano perpendicular a la dirección orientada por el método de Laue.

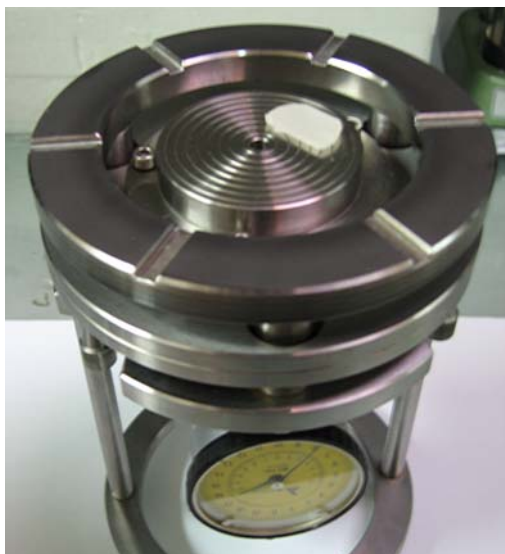
En la misma máquina se realiza el corte del cristal siguiendo las direcciones de las caras principales, empleando distintos discos diamantados (Buehler, serie 15 HC Diamond), cuyos espesores varían en el rango 0.1-0.3 mm. El material se corta en láminas de diferentes espesores, cubos de entre 3-4 mm de lado y prismas de 45°, en función de las necesidades en espectroscopia u otras aplicaciones. Un micrómetro instalado en la cortadora, permite obtener un control preciso en las dimensiones finales de la muestra.



**Figura 4.13.** Disposición del monocristal en el goniómetro y la cortadora, previa al corte.

Para el pulido de las muestras, el cristal se pega con cera fundida en una placa metálica ranurada. Esta placa se atornilla al soporte de pulido (Figura 4.14), equipado con un comparador micrométrico para controlar la evolución del desbastado/pulido. Este último proceso se ha realizado con ayuda de una pulidora automática marca Logitech (mod. LP50) (Figura 4.15).

Para el desbastado y pulido de los cristales se utilizan discos de desbastado de hierro, y discos de pulido fabricados con poliuretano. La planitud del disco se mantiene por debajo de las 2  $\mu\text{m}$  con el objeto de evitar la curvatura de la superficie del cristal. Este punto es muy importante ya que dicha curvatura introduce un efecto lente en la muestra que impide el ajuste de la cavidad óptica en experimentos de demostración láser, o al menos aumenta considerablemente las pérdidas ópticas y en consecuencia el umbral de bombeo para conseguir ganancia láser. Como líquido abrasivo se utiliza una dispersión de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en agua, con distintos tamaños de grano. Para el desbastado se usan rangos de entre 3 y 9  $\mu\text{m}$ , y 0.3  $\mu\text{m}$  para el pulido.



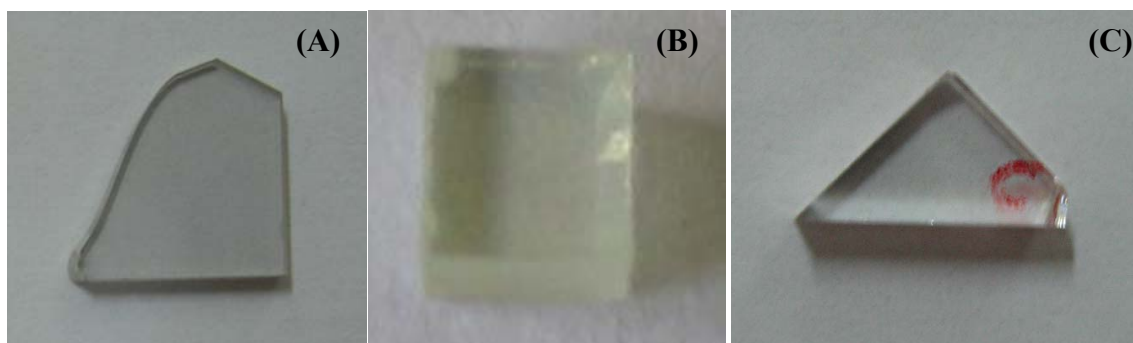
**Figura 4.14.** Portamuestras de pulido.



**Figura 4.15.** Pulidora Logitech con portamuestras de pulido.

En primer lugar, se desbasta la superficie del cristal en la placa de hierro y, a continuación, se pule con la placa de poliuretano, hasta alcanzar un grado de pulido óptico, que es controlado mediante inspección visual en una lupa binocular Olympus SZX12 hasta que a 60 aumentos no se observan defectos mecánicos en la superficie. La Figura 4.16 muestra una colección de cristales de DW mecanizados con distintas geometrías.

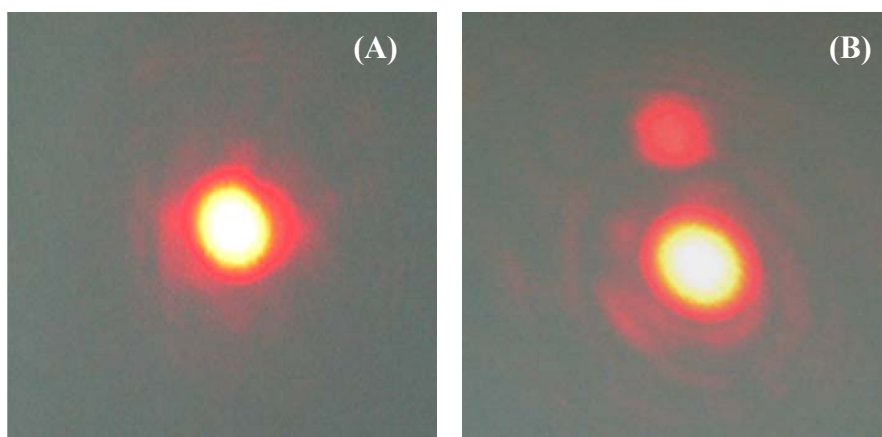
En la consecución de un buen pulido, intervienen factores como el peso aplicado al cristal, la velocidad de rotación de la placa, las dimensiones y forma del cristal o la cantidad de abrasivo utilizado, entre otras.



**Figura 4.16.** Diferentes geometrías de mecanizado de muestras: (A) Lámina. (B) Cubo. (C) Prisma.

Los experimentos de operación láser necesitan muestras con buen paralelismo entre caras, para evitar pérdidas ópticas intracavidad por desplazamiento del haz. Para asegurar dicho paralelismo durante el mecanizado, se ha utilizado un autocolimador de la firma Monocrom. Tras pulir una cara del cristal, ésta se posiciona sobre el orificio central del portamuestras (instalado a su vez en el soporte de pulido), con la cara opuesta preparada para llevar a la pulidora. Seguidamente se observa la reflexión de la luz del láser del autocolimador sobre la cara pulida, y se ajusta la posición de la muestra con ayuda de los tornillos del soporte de pulido, de tal forma que el plano de pulido quede paralelo a la cara previamente pulida.

La calidad final del paralelismo se estima analizando la transmisión de un láser de He-Ne a través de la muestra. La imagen, producida en una pantalla lejana (situada a una distancia de la muestra de unos 5 m) en comparación con las dimensiones de una cavidad láser común ( $< 0.5$  m), permite estimar la planitud del monocristal de manera cualitativa y el paralelismo de las caras de manera cuantitativa. La falta de planitud o la presencia de defectos internos del cristal producen un punto central distorsionado. Debido a la reflexión interna en la muestra la imagen del haz transmitido puede presentar más de un punto. Cuando las caras de la muestra son paralelas todos estos rayos transmitidos son paralelos entre si y se observa un único punto en la pantalla. Cuando no existe buen paralelismo se observa más de un punto (Figura 4.17). La precisión final de paralelismo de caras así alcanzable es del orden de  $0.05$ - $0.07^\circ$ .



**Figura 4.17.** Visualización de la calidad del paralelismo en DW. (A) Caras paralelas. (B) Caras no plano paralelas.

#### 4.6. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Aplicadas de modo específico al estudio de las láminas epitaxiales crecidas por LPE, se han empleado técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la visualización de la lámina y el sustrato, y perfilometría óptica superficial para el análisis del grado de planitud y medida del espesor de la capa epitaxial.

##### 4.6.1. OBSERVACIÓN DE MUESTRAS EN EL SEM

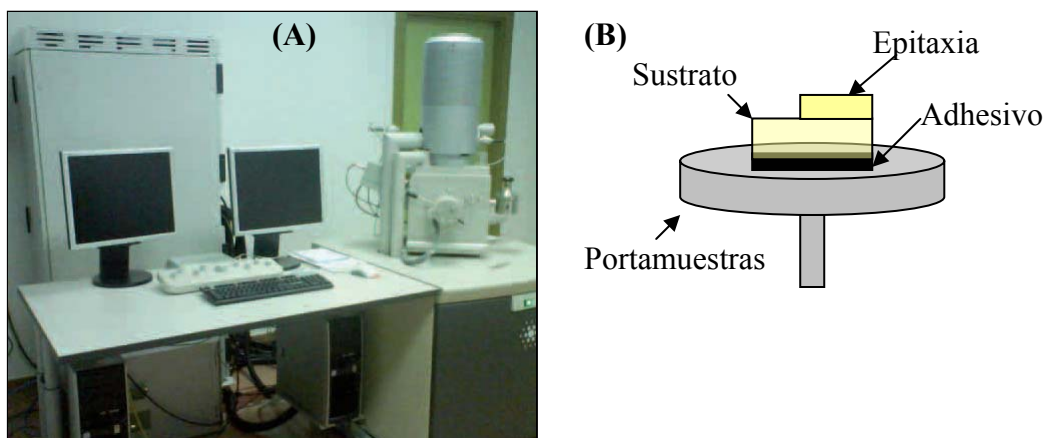
El microscopio electrónico de barrido, a diferencia del microscopio óptico convencional, utiliza electrones emitidos por un filamento, con los que se efectúa el barrido de la muestra, obteniendo imágenes de alta resolución. Los electrones procedentes de la fuente, al interaccionar con los átomos de la muestra, inducen, entre otros efectos, la ionización de los átomos (con la emisión subsecuente de electrones secundarios) o la emisión de radiación (rayos X) o electrones tipo Auger. Para la formación de la imagen se detectan comúnmente los electrones secundarios emitidos por el material, mientras que la emisión de rayos X es utilizada en el análisis de la composición, a partir de un instrumental suplementario (microsonda para EDAX) instalado en el microscopio.

En nuestro caso, la visualización de muestras se ha realizado en un microscopio electrónico de barrido con cátodo de emisión de campo (FE-SEM) (Figura 4.18.A) de la firma FEI, modelo Nova Nano SEM 230. El aparato cuenta con un emisor de electrones tipo Schottky con el que se consiguen haces de electrones de alta y baja energía (tensión aplicada en el rango 50 V a 30 kV) muy focalizados, lo que mejora la resolución



espacial, reduce los daños sobre la muestra y minimiza la carga eléctrica del material, no requiriéndose un recubrimiento metálico previo. Los detectores, tipo Helix y VCD, permiten obtener imágenes de alta resolución, de hasta 1.6 nm de límite teórico (a bajo vacío y 1 kV de tensión). La configuración del equipo facilita el barrido de muestras con movimiento del detector de hasta 50 mm en las direcciones X, Y, Z.

Las epitaxias crecidas sobre sustrato con las direcciones **a** y **c** perpendiculares a su superficie (corte **a** y **c** respectivamente) se montan sobre portamuestras, tal y como se aprecia en la Figura 4.18.B. La observación en el SEM se ha realizado aplicando una tensión de 5 kV, con entre 800 (vista general) y 6000 (vista en detalle) aumentos, suficiente para apreciar la morfología superficial de las epitaxias y los sustratos de soporte (ver Capítulo V).



**Figura 4.18.** Microscopio FE\_SEM. (A) Equipo experimental. (B) Montaje de la muestra.

Adicionalmente, el equipo dispone de un sistema de microanálisis de rayos X por dispersión de energías, modelo INCA 250, para detección de elementos de número atómico igual o superior al Boro. Este dispositivo no pudo utilizarse con las láminas epitaxiales para determinar la concentración de Iterbio, debido a que ésta quedaba por debajo del umbral de detección del aparato.

#### 4.6.2. PERFILOMETRÍA ÓPTICA SUPERFICIAL

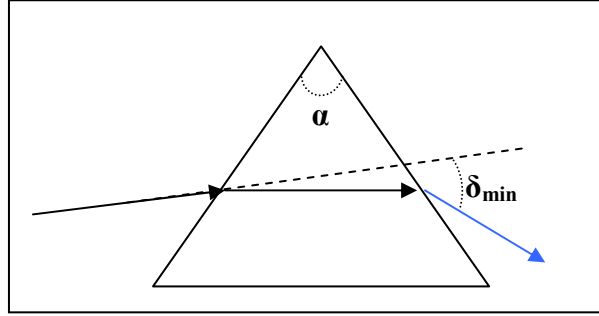
El perfilómetro óptico utiliza una fuente de luz, normalmente radiación láser, mediante la cual puede registrar variaciones en la morfología superficial de los materiales, desde cambios de la rugosidad a diferencias de nivel, lo que en último término facilita la medida del espesor de láminas delgadas crecidas sobre sustrato.

Para caracterizar el espesor y la calidad superficial de las epitaxias crecidas durante la tesis, se ha utilizado un perfilómetro ZYGO, modelo New View 100, disponible en las instalaciones del Grupo de Física y Cristalografía de la Universidad Rovira i Virgili.

El aparato cuenta con una resolución vertical de 0.1 nm y permite medir espesores por encima de las 100  $\mu\text{m}$ . Pueden trazarse perfiles lineales o en superficie con lo que pueden compararse la rugosidad, el grado de planitud y el espesor de las epitaxias en distintos puntos de la muestra.

#### 4.7. MEDIDA DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN LINEAL

El método de medida experimental del índice de refracción se basa en la obtención del **ángulo de desviación mínima** en un prisma (Figura 4.19). Si el prisma se corta con un ángulo  $\alpha$ , la relación entre el índice de refracción  $n$ , y el ángulo de desviación mínima,  $\delta_m$ , se expresa mediante la Ecuación 4.2:



**Figura 4.19.** Desviación de un rayo en un prisma con índice de refracción  $n$ .

$$n(\lambda) = \frac{\sin\left(\frac{\alpha + \delta_m(\lambda)}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (4.2)$$

En materiales uniaxiales, como los dobles wolframatos de Sodio, el índice de refracción es diferente en función de la orientación relativa entre el vector campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ) de la radiación incidente, y el eje cristalográfico  $\mathbf{c}$  de la muestra. Se distingue entre el **índice ordinario** ( $n_o$ ), si  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , y el **índice extraordinario** ( $n_e$ ), si  $\mathbf{E} // \mathbf{c}$ .

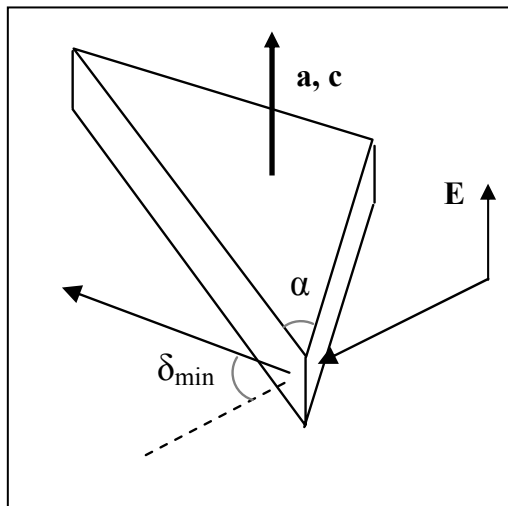
Para la medida de ambos índices en cada cristal, se han cortado y pulido las caras laterales de dos prismas, cada uno con el eje  $\mathbf{a}$  o  $\mathbf{c}$  paralelo a la dirección vertical. Utilizando luz verticalmente polarizada (Figura 4.20) se han obtenido los índices ordinario/extraordinario, respectivamente. El ángulo del prisma ( $\alpha$ ) se mecaniza próximo a  $45^\circ$ , aunque posteriormente se ha medido de forma precisa analizando la reflexión de un láser de Helio-Neón (He-Ne) en las caras laterales del prisma.

El montaje experimental (Figura 4.21) consta de un goniómetro marca Ealing de precisión  $1''$ , en cuyo centro se sitúa el prisma. Como fuente de luz, se han utilizado distintos láseres: He-Ne (633 nm), láser de colorante LSI, modelo DUO 220 (380-700 nm), láser de Ti-Zafiro marca Spectra Physics (700-1050 nm) bombeado con un láser de Ar de Coherent, y láser oscilador paramétrico MOPO-HF modelo Quanta-Ray (Spectra-Physics), con el que se puede cubrir desde unos 400 nm hasta las  $2 \mu\text{m}$  (ver Figura 4.25). La intensidad y colimación del haz procedente de estas fuentes se regula mediante un juego de lentes y filtros neutros. La luz se polariza en dirección vertical con un polarizador Glan-Thompson, antes de pasar al goniómetro. El ángulo  $\delta_{min}$  se determina en función de la longitud de onda  $\lambda$  que incide sobre el prisma, mediante el giro de la muestra. Los valores de  $n(\lambda)$  obtenidos mediante la Ecuación 4.2, configuran una curva ajustable en base al modelo de Sellmeier para la dispersión<sup>39</sup> (Ecuación 4.3).

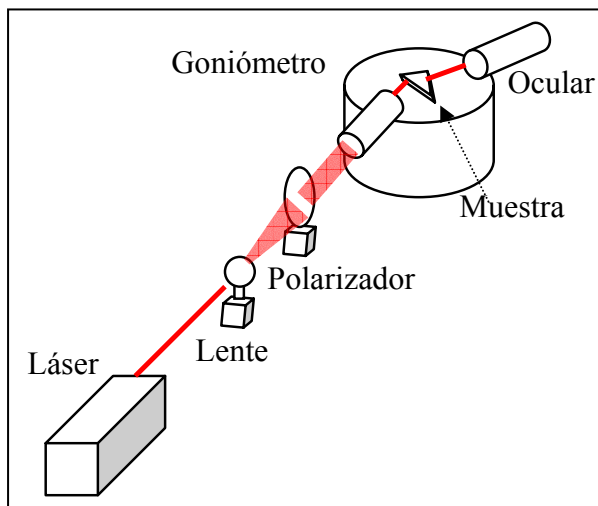
$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{1 - \left(\frac{C}{\lambda}\right)^2} - D \cdot \lambda^2 \quad (4.3)$$

Los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  son las variables ajustables; de ellos  $C$ , es el borde ultravioleta teórico y  $D$  es la corrección infrarroja.

El método de medida es fiable hasta la tercera cifra decimal del índice de refracción. Existen diversas fuentes de error en la medida: la calidad del prisma, su mecanizado, la indeterminación en la medida de  $\alpha$ , y en menor medida en  $\delta_{\min}$ . Estos errores dan una indeterminación en  $n$  de  $\sim \pm 0,005$ .



**Figura 4.20.** Orientación relativa de la polarización incidente y de los ejes cristalinicos.



**Figura 4.21.** Montaje experimental para medir la medida del índice de refracción lineal.

## 4.8. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

### 4.8.1. ABSORCIÓN ÓPTICA.

La espectroscopia de absorción óptica es una disciplina aplicable en múltiples facetas de la investigación con materiales fotónicos. Como ejemplos, pueden citarse: a) Determinación de la concentración de dopante. b) Construcción del diagrama de niveles de energía, también del dopante. c) Estimación de parámetros láser (secciones eficaces, anchura espectral). d) Propiedades físicas de la matriz asociadas a transiciones interbanda, p.e. el borde de absorción UV. e) Estudio de defectos puntuales, p.e. centros F en fluoruros o haluros alcalinos, defectos de reducción o defectos de oxígeno<sup>40</sup> o incorporación de radicales OH<sup>-</sup> desde el aire durante el crecimiento<sup>41</sup>. f) Orientación del cristal una vez establecida la anisotropía óptica.

Desde el punto de vista empírico, la absorción óptica se trata partiendo de la distribución de la radiación que incide sobre una muestra. De ella, hay una parte que se absorbe ( $A$ ), otra que se transmite ( $T$ ), y finalmente un porcentaje pequeño ( $\sim 10\%$ ) que se refleja ( $R$ ). Expresando esto en porcentajes, puede escribirse:  $A+T+R=100\%$ .

El término relativo a la reflexión de luz, depende del coeficiente de reflectividad ( $r$ ) e influye en la magnitud del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), que se introduce más adelante, añadiendo al valor medido la cantidad  $\Delta\alpha = (1/d)\text{Ln}(1-r)$ . Para incidencia normal de la luz, se cumple que  $r = (n-1)^2/(n+1)^2$ . Tomando valores típicos para los DW de  $n \sim 1.90$ , en la región de  $2 \mu\text{m}$ , y un espesor de muestra de unos  $0.1 \text{ cm}$ , se obtiene que  $r \sim 0096$  y  $\Delta\alpha = -1 \text{ cm}^{-1}$ . Dado que esta corrección cambia poco con la longitud de onda y supone un fondo constante del espectro, no se tiene en cuenta para la determinación de la intensidad de las bandas de absorción de los dopantes.



La expresión de la intensidad de luz transmitida ( $I$ ), y su relación con la incidente ( $I_0$ ), se expresa a partir de la **densidad óptica (DO)** en la forma:

$$DO(\lambda) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (4.4)$$

La intensidad transmitida ( $I$ ), se expresa en función de la incidente ( $I_0$ ), a partir del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), y de la distancia recorrida dentro de la muestra ( $d$ ), según la ley de **Lambert-Beer**. La expresión empleada es:

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)d) \quad (4.5)$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores, tenemos la relación entre  $\alpha$  y la  $DO$ .

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO}{d \log_{10} e} \quad (4.6)$$

Nótese que la densidad óptica depende del espesor de la muestra y es una magnitud adimensional, mientras que el coeficiente de absorción se mide en unidades inversas de la longitud, comúnmente en  $\text{cm}^{-1}$ , y caracteriza la absorción del material con independencia de su dimensión.

La absorción característica del ión activo, Ln (p.e.  $\text{Tm}^{3+}$  o  $\text{Yb}^{3+}$ ) se define mediante la sección eficaz de absorción ( $\sigma_A$ ), medida en  $\text{cm}^2$ :

$$\sigma_A(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{[\text{Ln}]} \quad (4.7)$$

Al igual que ocurría con el índice de refracción, los dobles wolframatos tetragonales, por su carácter uniaxial, presentan anisotropía en sus propiedades ópticas, esto es, la absorción y emisión de luz depende de la orientación relativa de los campos eléctrico (**E**) o magnético (**H**) de la radiación incidente respecto a los ejes cristalográficos. De esta manera, y aplicado al estudio de la espectroscopia óptica se distinguen tres configuraciones independientes (Figura 4.22):

1.-**Configuración  $\pi$** , en la que el vector de propagación de la luz **k**, incide perpendicularmente al plano que contiene el eje **c**, y tal que **E**//**c**, **H**⊥**c**.

2.-**Configuración  $\sigma$** , donde la radiación incide también sobre el plano de la muestra que contiene el eje **c**, y además **E**⊥**c**, **H**//**c**.

3.-**Configuración  $\alpha$** , donde el vector de propagación **k** incide paralelo al eje **c**, y **E**⊥**c**, **H**⊥**c**.

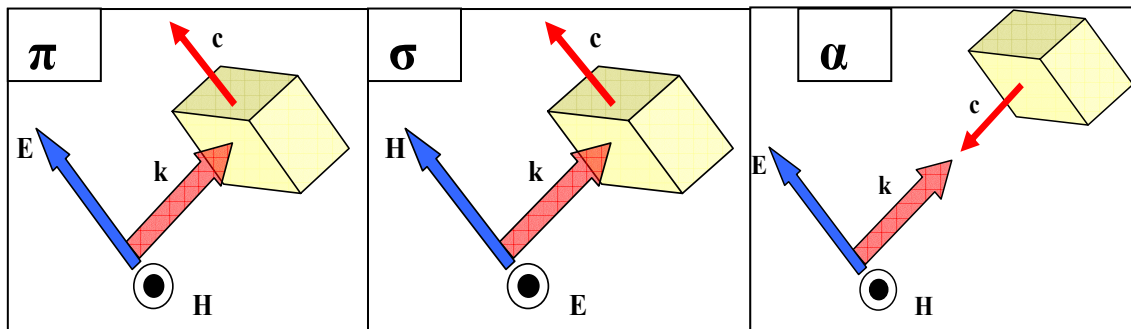


Figura 4.22. Configuraciones de medidas espectroscópicas en cristales uniaxiales.

Las medidas de absorción óptica se han realizado con un espectrofotómetro de doble haz Varian, modelo Cary 5E. El equipo permite comparar la intensidad de un haz de luz monocromático que pasa por la muestra, con la del haz de referencia (el haz que no incluye la atenuación debida a la absorción del cristal). De esta forma, y barriendo en un intervalo de longitudes de onda dado, obtiene la densidad óptica,  $DO(\lambda)$ .

Este espectrofotómetro permite cubrir un extenso rango espectral, nominalmente de 175 a 3300 nm, con un error de reproducción de las medidas de 0.04 nm en el UV-Visible, y 0.2 nm en el IR. Debe indicarse que la operación en el extremo UV ( $\lambda < 200\text{nm}$ ), precisa de una purga previa con  $\text{N}_2$ . En cuanto a los valores de la densidad óptica, el dispositivo es lineal entre 0 y 3  $DO$  en la región UV-Visible y 0 y 2  $DO$  en el infrarrojo.

La resolución espectral de las bandas se controla a partir del ancho de banda (SBW en inglés). A menor valor de esta magnitud, mayor será la definición de la banda analizada. El dispositivo permite variar el SBW de 0.01 a 5 nm (UV-Visible) y de 0.04-20 nm (IR).

Los componentes principales del espectrofotómetro son:

1.-**Fuente de radiación.** El equipo posee una lámpara de Deuterio,  $\text{D}_2$ , para la región situada entre 175-350 nm y una de cuarzo,  $\text{QI}$ , para el rango Visible-IR entre 350 y 3300 nm.

2.-**Monocromador.** Un juego de 2 espectrómetros Littrow permiten la selección de la longitud de onda de la radiación incidente. Ambos cuentan con 2 redes de difracción de 1200 líneas/mm (región UV-Visible) y 300 líneas/mm (región IR).

3.-**Detector.** -el equipo incorpora un fotomultiplicador R928 para el rango 170-850 nm y una fotocélula de sulfuro de plomo para el IR (850-3300 nm).

Como dispositivos accesorios, junto al espectrofotómetro se dispone de los siguientes:

1.-**Polarizador de calcita, tipo Glan-Thompson.** Se utiliza para polarizar la luz en el plano horizontal, ya que la luz de incidencia está parcialmente polarizada, con una mayor componente en horizontal.

2.-**Criostato de ciclo cerrado de He Sumitomo CNA-11.** Permite realizar medidas de absorción óptica a baja temperatura (5K) y en progresión térmica (5-300 K). Equipado con un controlador Lake Shore Cryotronics para fijar la temperatura de medida. Las muestras con las que se trabaja, se adhieren al “dedo frío” del criostato. Es posible que existan pequeñas diferencias de temperatura entre la cara de la muestra en contacto con el “dedo” y la opuesta, pero pueden minimizarse usando muestras no demasiado gruesas (hasta 3-5 mm) y estabilizando la temperatura tiempos largos.

Todos estos elementos, junto con la disposición de la muestra se han esquematizado en la Figura 4.23, donde se incluye un esquema del espectrofotómetro.

Para la selección de la configuración del espectro ( $\alpha$ ,  $\sigma$  o  $\pi$ ), el polarizador se mantiene siempre horizontal ya que de este modo se obtiene mayor intensidad de luz transmitida; la selección se realiza orientando los ejes de la muestra adecuadamente (Figura 4.22). Previamente a las medidas con los cristales, se obtiene la llamada línea base, que cuantifica la absorción propia del espectrofotómetro y otros elementos diferentes a la muestra, como pueden ser el polarizador o las ventanas del criostato. La resta de esta línea del espectro da la medida real de la absorción óptica.

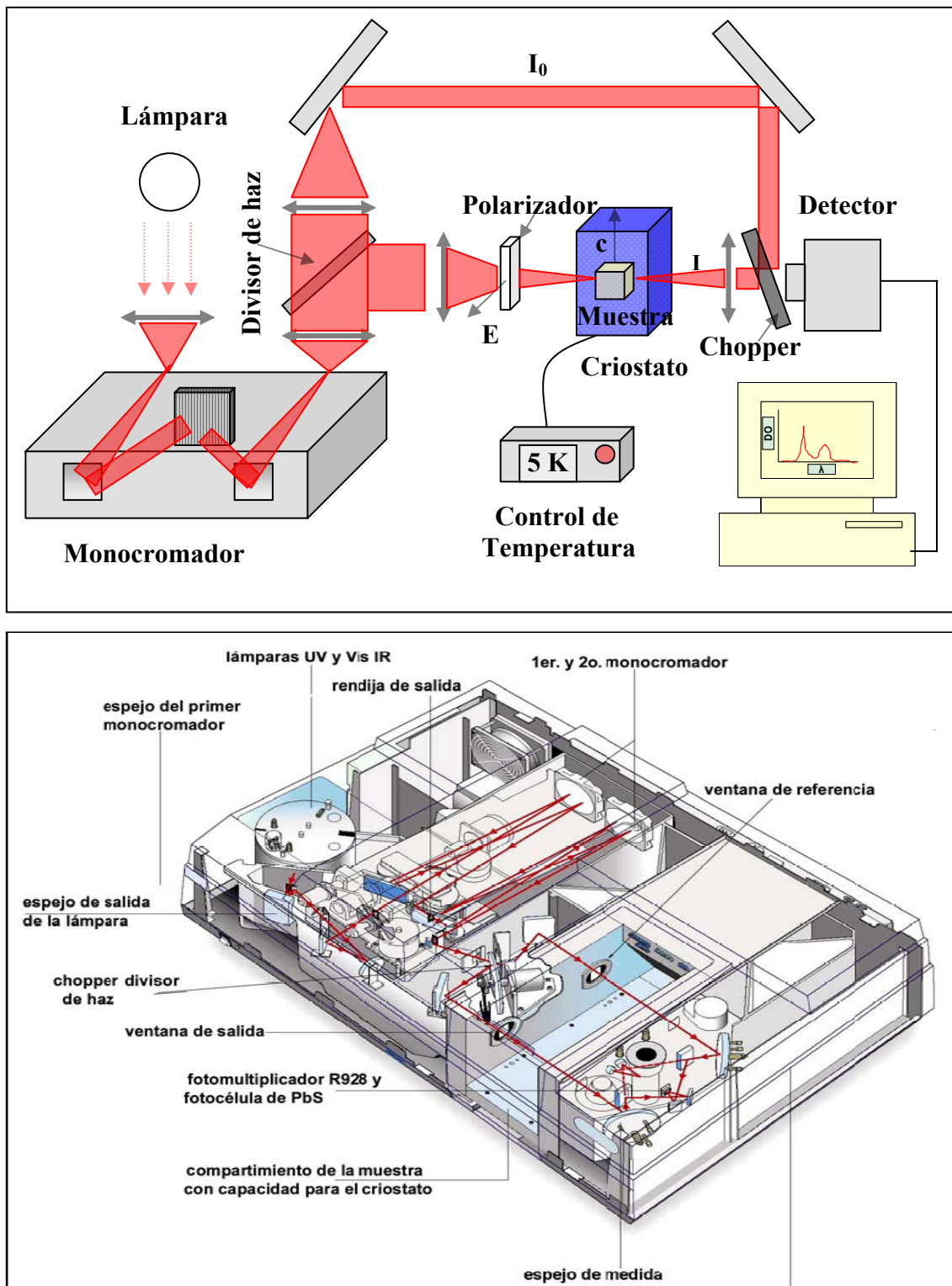


Figura 4.23. Medidas de AO (espectro  $\sigma$  en el dibujo) y esquema del espectrofotómetro utilizado.

#### 4.8.2. FOTOLUMINISCENCIA

La energía de los fotones absorbidos por los centros ópticamente activos, p.e.  $\text{Tm}^{3+}$ , se reparte entre una porción que se disipa como calor, y otra que genera luz, cuyos fotones usualmente poseen igual o menor energía que los de la luz incidente. Esta última parte radiativa constituye la fotoluminiscencia del medio, a veces llamada fosforescencia, cuando la duración de la emisión tras el cese de la excitación es mayor a  $\sim 1\text{s}$ . También existen fenómenos de enfriamiento óptico que absorben energía fonónica de la red y dan lugar a fotones de mayor energía que los incidentes<sup>42, 43</sup>, pero en este trabajo no nos ocuparemos de tales fenómenos.

En los dobles wolfratos dopados con lantánidos trivalentes, donde el dopante es el responsable de la emisión luminiscente, ésta se ve influenciada por procesos no radiativos (reabsorción, relajación cruzada, migración de la energía u otros) que pueden reducir significativamente su intensidad. Por ello, factores como concentración de dopante, espesor de la muestra o defectos puntuales asociados al crecimiento deben valorarse como fuente de alteración de la fotoluminiscencia.

Para determinar experimentalmente la fotoluminiscencia, se necesita en primer lugar una fuente de excitación con la que se aporta la radiación para excitar los electrones del dopante. La desexcitación en forma de luz, se analiza en un espectrómetro, y se cuantifica con un detector. Tras amplificar la señal, ésta es tratada con un ordenador personal. Las líneas siguientes describen el instrumental utilizado (ver Figura 4.24).

o Para la excitación del  $\text{Tm}^{3+}$  se han empleado 3 fuentes de luz (Figura 4.25):

1.-Un láser pulsado de **colorante** marca LSI, modelo DUO-220, que incorpora un láser de Nitrógeno (LSI, modelo VSL-337 ND-S). La longitud de onda de emisión se selecciona con una red de difracción, dentro del rango de emisión del colorante utilizado. En este trabajo, se han empleado principalmente los colorantes DCM, Coumarin 480 y PBD para la excitación de los niveles  $^3\text{F}_3$ - $^3\text{F}_2$ ,  $^1\text{G}_4$  y  $^1\text{D}_2$  del  $\text{Tm}^{3+}$ , respectivamente. Este láser proporciona pulsos con tiempos de subida y bajada inferiores a 5 ns, pero la anchura espectral de la luz emitida es grande, del orden de 5 nm. El calibrado de la longitud de onda de emisión se ha realizado con un espectrómetro de la casa Spectral Products, modelo SM440-USB.

2.-Un láser continuo de **Ti-Zafiro**, modelo Spectra Physics 3900 S, bombeado por un láser de **Argon** marca Coherent, modelo Innova 300. El láser de Ti-Zafiro permite cubrir un rango de sintonía extenso, desde 700 a 1000 nm, gracias a 2 juegos de espejos intercambiables que abarcan desde 700-850 nm en un caso, y de 800 a 1000 nm en el segundo. La emisión se encuentra polarizada linealmente en el plano horizontal, y el ancho de banda sin emplear etalón es inferior a 1 nm. Para modular la intensidad del haz y pulsarlo se utiliza un “**chopper**” de la marca Stanford Research Systems (Mod. SR540). La longitud de onda de emisión del Ti-Zafiro se determina mediante un medidor interferométrico marca High-Finesse (tipo WS/5, modelo 0314-USB). El láser de Argon, que sirve como fuente de bombeo del Ti-Zafiro, alcanza una potencia máxima de 7.2 W. Emite en distintas longitudes de onda individuales, comprendidas entre los 454 y los 528 nm; para el bombeo se usa la operación en régimen multilínea del Ar. Con la máxima potencia (7.2 W) en el láser de Argon, pueden conseguirse aproximadamente 1.2 W en 800 nm (bombeo al nivel  $^3\text{H}_4$  del Tulio) con el Ti-Zafiro. Este valor se reduce a unos 800-900 mW al bombear en 980 nm el nivel  $^2\text{F}_{5/2}$  del Iterbio.

3.-Un láser oscilador paramétrico **MOPO-HF**, de emisión pulsada, de la marca Quanta-Ray (Spectra Physics), bombeado por el tercer armónico de un láser de Nd:YAG, de la misma firma comercial. Este láser es sintonizable entre 440 nm y 2  $\mu$ m, con un ancho de línea de sólo 0.08 nm. La emisión está polarizada en el plano horizontal, y produce pulsos con tiempos de subida/bajada <5 ns, energía 60 mJ a  $\lambda=500$  nm, y con 10 Hz de frecuencia de repetición.

○ El haz láser se direcciona al área donde se encuentra la muestra, mediante prismas de ángulo recto, espejos y lentes.

○ La muestra se coloca en el interior de un criostato de ciclo cerrado de He (Suitomo CNA-11), con el cual se puede variar la temperatura del cristal entre 5 y 300 K. La polarización en la medida se selecciona orientando el eje **c** de la muestra en relación a la polarización horizontal del láser, teniendo en cuenta los esquemas de la Figura 4.22.

○ Tras la excitación de la muestra, la luz emitida por ésta se colecta y colima con un sistema de lentes, pasando después por un polarizador, que transmite la luz polarizada en vertical, y a continuación es seleccionada en un espectrómetro o monocromador SPEX 340 E de 34 cm de distancia focal, con rendija vertical y controlado a partir de un ordenador. Para cubrir el rango de emisiones del Tulio, Iterbio y Holmio se han empleado tres redes holográficas de difracción diferentes:

- 1.-1200 líneas/mm, en el rango 175-900 nm, con una resolución de 0,3 nm.
- 2.- 600 líneas/mm, usada en el rango 900-1800 nm, con resolución 1,5 nm.
- 3.- 300 líneas/mm, para el rango IR entre 800 y 3600 nm, resolución 2-3 nm.

El incremento de la densidad de líneas en la red, da lugar a una mayor resolución en la medida. No obstante, a mayor densidad, menor es el valor de la longitud de onda donde se alcanza el máximo de eficiencia (“*blaze wavelength*”,  $\lambda_B$ ), con el que puede diseñarse la red. Existe un límite para la longitud de onda de difracción de una red, establecido en dos veces  $\lambda_B$ . A causa de esto, las redes con alta densidad de líneas (1200  $\text{mm}^{-1}$  o mayores) son mejores para resolver la medida, pero abarcan un rango de longitudes de onda centrado básicamente en la región UV, el visible y el IR hasta 1 micra. Para regiones más al IR, es necesario usar redes de menor densidad de líneas. Debe tenerse en cuenta que todas las propiedades de las redes, dependen del tipo de espectrómetro utilizado.

○ Después de la selección de la radiación en el monocromador, ésta se detecta empleando diversos tipos de detectores en función del rango espectral de trabajo.

1.- Dos **fotomultiplicadores** multialcalinos de la marca Hamamatsu (R28), diseñado para trabajar en el rango 185–900 nm, y empleado para detectar la emisión en el visible, y el módulo H9170-75, que permite detectar la radiación con  $\lambda$  entre 950 y 1700 nm. Ambos dispositivos se enfrían por efecto Peltier para aumentar su eficiencia.

2.- Un **detector fotovoltaico de InSb** modelo P5968-060, también de la casa Hamamatsu, enfriado a 77 K con Nitrógeno líquido. El rango de medida que abarca se encuentra entre 1 y 5.5 micras.

○ La señal del detector es amplificada en un “**lock-in**” de la marca EG&G PARC Princeton Applied Research, modelo 5209, el cual toma como referencia de medida, la frecuencia de modulación del chopper que pulsa la señal, del colorante o del MOPO.

Dobles wolfratos y dobles molibdatos tetragonales para láseres en  $\lambda = 2 \mu\text{m}$

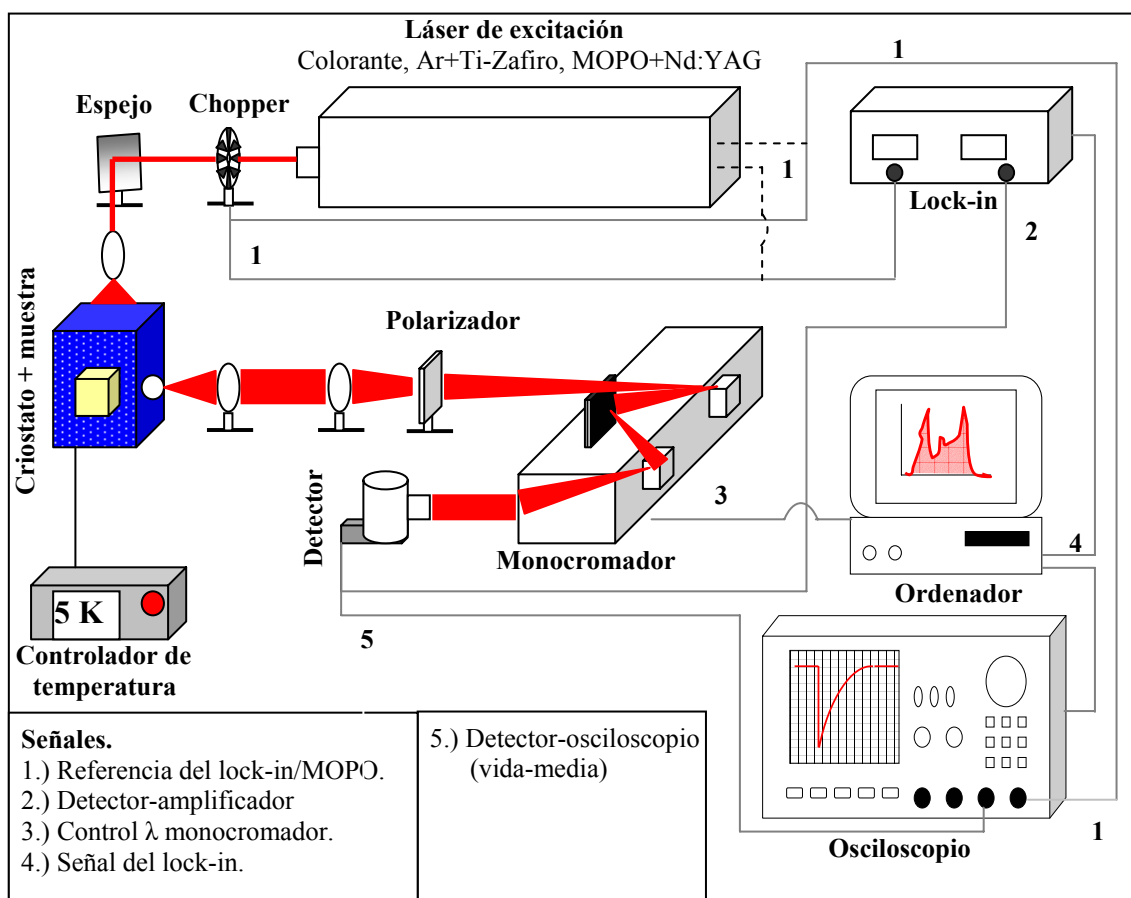
o Finalmente, se emplea un ordenador personal para registrar la señal medida.

Es importante calibrar bien la señal medida, ya que puede variar por múltiples factores, tales como el cambio de la red de difracción. Para ello, pueden aplicarse dos procedimientos, que se indican a continuación:

**1.-Calibrado de la longitud de onda en el monocromador.** Con un láser de He-Ne ( $\lambda_{\text{EMI}} = 633 \text{ nm}$ ) de 1mW expandido y atenuado emitiendo a la entrada del monocromador, se mide el espectro de fotoluminiscencia barriendo con la red de 1200 líneas en un rango centrado en 633 nm, para fijar el desplazamiento de  $\lambda$  durante la medida (diferencia entre el máximo del espectro y  $\lambda_{\text{REF}} = 633 \text{ nm}$ ). De manera similar se opera con las redes de 600 y 300 líneas, utilizando el armónico de la emisión de He-Ne.

**2.-Calibrado de la señal medida.** La señal obtenida en la medida, está influenciada por la respuesta del monocromador y el detector, la cual no es uniforme en todo el rango de longitudes de onda. Para calibrar la medida, se emplea una lámpara de Wolframio, que opera a 3071°C. Se toman espectros polarizados de la lámpara, y se calcula la función respuesta espectral del equipo  $R$ , como  $M/W$ , donde  $M$  es el espectro de la lámpara medido con el equipo y  $W$ , es el perfil espectral de la emisión, extraído de la hoja de características de la lámpara. Conocida  $R$ , cualquier espectro experimental (E), se corregirá según la relación:

$$\text{Espectro corregido} = E/R \quad (4.8)$$



**Figura 4.24.** Montaje experimental empleado en la medida de la fotoluminiscencia y la vida media.

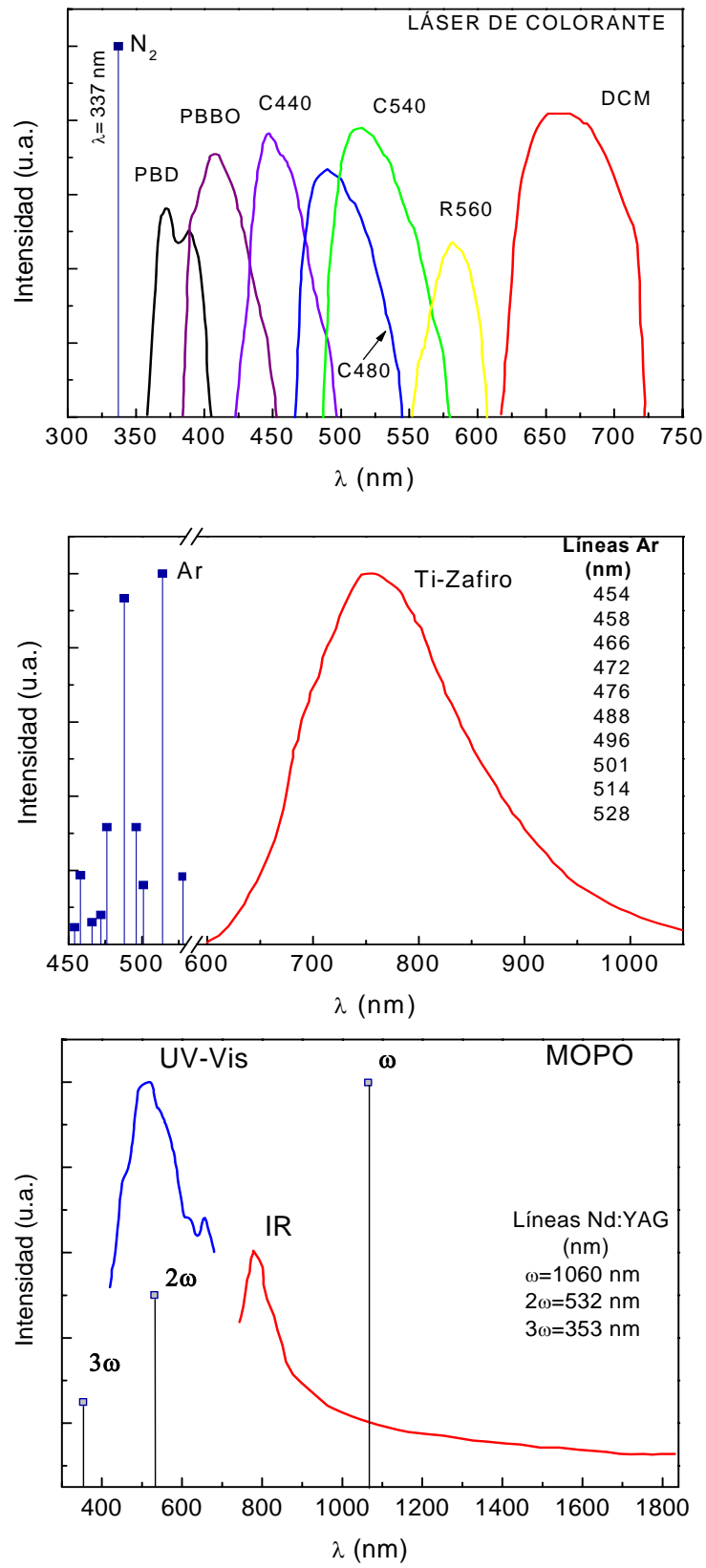


Figura 4.25. Emisión de los láseres empleados en la medida de la fotoluminiscencia.

#### 4.8.3. MEDIDA DE LA VIDA MEDIA

La vida media característica de los niveles excitados de los lantánidos es una magnitud fundamental a la hora de diseñar matrices láser, pues determina la tasa de desexcitación electrónica de los niveles implicados en la emisión láser.

Por definición, la vida media ( $\tau$ ) representa el tiempo en el que la intensidad de la emisión luminiscente se reduce a ( $1/e$ ) de la intensidad inicial, esto es:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.9)$$

La medida en el laboratorio se ha realizado utilizando parcialmente el montaje empleado para la luminiscencia (Figura 4.24). De esta forma, la señal obtenida por el detector se ha analizado con ayuda de un **osciloscopio** digital Tektronix modelo TDS-520. Como señal de referencia para el disparo del osciloscopio, se emplea la referencia suministrada por el láser de excitación, bien el de colorante o el MOPO.

El tiempo de respuesta de los detectores determina la calidad de la medida. Los valores del tiempo de subida (tiempo necesario para que la señal pase de un 10 a un 90% de su amplitud) son de 0.9 ns, 2.2 ns y 30 ns para los fotomultiplicadores R928, H9170-75 y el detector de InSb respectivamente. Puesto que la vida media de los niveles láser del  $\text{Tm}^{3+}$  en DW no baja de algunos  $\mu\text{s}$  para los niveles con menor  $\tau$  ( $^1\text{D}_2$  y  $^1\text{G}_4$ ), los detectores utilizados tiene un tiempo de respuesta con un margen suficiente para realizar de forma precisa las medidas. La vida media se han medido en muestras con distinta concentración de dopante y a temperaturas diferentes (empleando un criostato con controlador de temperatura ya descrito) para analizar el efecto de estas variables. La vida media experimental se compara con la vida media radiativa obtenida mediante el tratamiento Judd-Ofelt. Este tratamiento se ha descrito en el Capítulo III de esta memoria.



## 4.9. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> M. V. Mokhosoev, V. I. Krivobok, S. M. Aleikina, N. S. Zhigulina, N. G. Bisel. "Double tungstates and molybdates of sodium and yttrium, lanthanum, and the lanthanides". *Inorganic Materials* 3, 1444-1447, 1967. Traducción de: *Neorganicheskie Materialy* 3(9), 1657-1660, 1967.
- <sup>2</sup> A. A. Maier, M. V. Provotorov, V. A. Balashov. "Double molybdates and tungstates of the rare earth and alkali metals". *Russian Chemical Reviews* 42(10), 822-833, 1973.
- <sup>3</sup> E. Ya. Rode, V. N. Karpov, M. M. Ivanova. "Influence of the Rare-earth Ion on the phase formed in the  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{R}_2(\text{WO}_4)_3$  systems. (where R is a rare-earth element)". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 16(6), 905-908, 1971.
- <sup>4</sup> A. R. Gizhinskii. "The system  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Y}_2(\text{WO}_4)_3$  and growth of  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Inorganic Materials* 8, 1173-1174, 1972. Traducción de: *Neorganicheskie Materialy* 8(7), 1326-1327, 1967.
- <sup>5</sup> C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov. "Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of  $\text{Yb}^{3+}$  - doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Physical Review B* 74(17), 174114\_1-15, 2006.
- <sup>6</sup> J. Czochralski. "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92, 219-221, 1918.
- <sup>7</sup> P. E. Tomaszewski. "Jan Czochralski – father of the Czochralski method". *Journal of Crystal Growth* 236(1-3), 1-4, 2002.
- <sup>8</sup> W. L. Bond, W. P. Mason, H. J. McSkimin, K. M. Olsen, G. K. Teal. "The elastic constants of germanium single crystals". *Physical Review* 78(2), 176, 1950.
- <sup>9</sup> K. Nassau, L. G. Van Uitert. "Preparation of large calcium-tungstate crystals containing paramagnetic ions for maser applications". *Journal of Applied Physics* 31(8), 1508-1509, 1960.
- <sup>10</sup> A. A. Ballman. "Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique". *Journal of the American Ceramic Society* 48(2), 112-113, 1965.
- <sup>11</sup> R. C. Linares. "Growth of garnet laser crystals". *Solid State Communications* 2(8), 229-231, 1964.
- <sup>12</sup> B. Cockayne, M. Chesswas, D. B. Gasson. "Single-crystal growth of Sapphire". *Journal of Materials Science* 2(1), 7-11, 1967.
- <sup>13</sup> L. G. Van Uitert, R. R. Soden. "Enhancement of  $\text{Eu}^{3+}$  emission by  $\text{Tb}^{3+}$ ". *The Journal of Chemical Physics* 36(5), 1289-1293, 1962.
- <sup>14</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. "Synthesis and X-ray and thermal studies of potassium rare-earth tungstates,  $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{Ln}=\text{rare-earth element}$ ". *Soviet Physics-Dokladi* 14(3), 185-187, 1969. Traducido de: *Doklady Akademii Nauka* 185(3), 571-574, 1969.
- <sup>15</sup> P. V. Klevtsov, L. P. Kozeeva. "Preparation and polymorphism of crystals of the rare earth and yttrium lithium tungstates". *Soviet Physics-Dokladi* 15(1), 44-47, 1970. Traducido de: *Kristallografiya* 15(1), 57-61, 1970.
- <sup>16</sup> C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz, C. Zaldo. "Growth and characterization of monoclinic  $\text{KGd}_{1-x}\text{Re}_x(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Optical Materials* 13(1), 33-40, 1999.
- <sup>17</sup> V. Petrov, M. C. Pujol, X. Mateos, O. Silvestre, S. Rivier, M. Aguiló, R. M. Solé, J. Liu, U. Griebner, F. Díaz. "Growth and properties of  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ , and novel ytterbium and thulium lasers based on this monoclinic crystalline host". *Laser & Photonics Reviews* 1(2), 179-212, 2007.
- <sup>18</sup> A. W. Schlechten, M. E. Straumanis, C. B. Gill. "Deposition of Titanium coatings from Pyrosols". *Journal of the Electrochemical Society* 102(2), 81-85, 1955.
- <sup>19</sup> D. Effer. "Epitaxial growth of doped and pure GaAs in an open flow system". *Journal of the Electrochemical Society* 112(10), 1020-1025, 1965.
- <sup>20</sup> H. Rupprecht, J. M. Woodall, G. D. Pettit. "Efficient visible electroluminescence at 300 K from  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  p-n junctions grown by liquid phase epitaxy". *Applied Physics Letters* 11(3), 81-83, 1967.
- <sup>21</sup> G. A. Antypas. "Liquid-phase epitaxy of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ". *Journal of the Electrochemical Society* 117(11), 1393-1397, 1970.
- <sup>22</sup> S. Kondo, S. Miyazawa, S. Fushimi, K. Sugii. "Liquid-phase-epitaxial growth of single-crystal  $\text{LiNbO}_3$  thin film". *Applied Physics Letters* 26(9), 489-491, 1975.
- <sup>23</sup> V. Bermúdez, M. D. Serrano, E. Diéguez. "Growth and characterization of  $\text{LiNbO}_3$  thin films obtained by Liquid Phase Epitaxy in  $\text{Li}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  substrates". *Journal of Crystal Growth* 198-199 (Parte 1), 526-530, 1999.
- <sup>24</sup> J. Hulliger, R. Gutmann, P. Wägli. "Growth of monocrystalline thin films of Potassium-Tantalate-Niobate (KTN) by liquid-phase epitaxy". *Thin Solid Films* 175, 201-206, 1989.
- <sup>25</sup> S. L. Blank, J. W. Nielsen. "The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy". *Journal of Crystal Growth* 17, 302-311, 1972.

- <sup>26</sup> W. A. Bonner. "Epitaxial growth of garnets for thin film lasers". *Journal of Electronics Materials* 3(1), 193-208, 1974.
- <sup>27</sup> J. P. Van der Ziel, W. A. Bonner, L. Kopf, S. Singh, L. G. Van Uitert. "Laser oscillation from  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in epitaxially grown thin Aluminium garnet films". *Applied Physics Letters* 22(12), 656-657, 1973.
- <sup>28</sup> J. G. Grabmaier, R. D. Plättner, P. Möckel, W. W. Krühler. "Liquid phase epitaxy of  $\text{Nd}^{3+}$  doped YAG layers by the dipping technique". *Journal of Crystal Growth* 34(2), 280-284, 1976.
- <sup>29</sup> A. Rameix, C. Borel, B. Chambaz, B. Ferrand, D. P. Shepherd, T. J. Warburton, D. C. Hanna, A.C.Tropper. "An efficient, diode-pumped,  $2\mu\text{m}$  Tm:YAG waveguide laser". *Optics Communications* 142(4-6), 239-243, 1997.
- <sup>30</sup> C. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, S. P. Herko, R. N. Bhargava, P. J. Dean. "High-purity ZnSe grown by liquid phase epitaxy". *Applied Physics Letters* 38(7), 540-542, 1981.
- <sup>31</sup> R. Solé, V. Nikolov, A. Vilalta, J. J. Carvajal, J. Massons, Jna. Gavalda, M. Aguiló, F. Díaz. "Growth of  $\text{KTiOPO}_4$  films on  $\text{KTi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{OPO}_4$  substrates by liquid-phase epitaxy". *Journal of Materials Research* 17(3), 563-569, 2002.
- <sup>32</sup> A. Aznar, D. Ehrentraut, Y. E. Romanyuk, R. Solé, M. Aguiló, P. Gerner, H. U. Güdel, M. Pollnau. *Fifth International Conference on f-elements Geneva(Switzerland), Abstract Book, pag. 111, artículo PC-42, 2003.*
- <sup>33</sup> O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, W. Bolaños, J. J. Carvajal, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz. " $\text{Ln}^{3+}:\text{KLu}(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  epitaxial layers: Crystal growth and physical characterization". *Materials Science & Engineering B* 146(1-3), 59-65, 2008.
- <sup>34</sup> A. Aznar, O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz. "Liquid phase epitaxy crystal growth of monoclinic  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  layers". *Crystal Growth & Design* 6(8), 1781-1787, 2006.
- <sup>35</sup> F. J. Valle, P. Ortega, A. de Pablos, C. Zaldo, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano. "Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of laser active lanthanides (Ln) in  $\text{NaT}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{WO}_4)_2$  crystals". *X-ray Spectrometry* 38(4), 287-292, 2009.
- <sup>36</sup> E. A. Word. "Crystal Orientation Manual". *Columbia University Press. New York, London. 1963.*
- <sup>37</sup> C. Marín, E. Diéguez. "Orientation of single crystals by back-refraction Laue pattern simulation". *World Scientific. Singapore. 1999.*
- <sup>38</sup> DITABIS. <http://www.ditabis.de/iptech/iptech.html>
- <sup>39</sup> W. Sellmeier. "Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge in Spectrum einiger Substanzen". *Annalen der Physik und Chemie* 143, 271-282, 1871.
- <sup>40</sup> A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo. "Continuous-wave tunable and femtosecond mode-locked laser operation of  $\text{Yb}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ ". *Journal of the Optical Society of America B* 25(8), 1341-1349, 2008.
- <sup>41</sup> L. Kovács, M. T. Borowiec, A. Majchrowski, A. Baraldi, R. Capelletti. "FTIR absorption study of hydroxyl ions in  $\text{KHo}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Crystal Research and Technology* 40(4), 444-448, 2005.
- <sup>42</sup> C. E. Mungan, T. R. Gosnell. "Laser cooling of solids". *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics* 40, 161-228, 1999.
- <sup>43</sup> S. R. Bowman, C. E. Mungan. "New materials for optical cooling". *Applied Physics B* 71(6), 807-811, 2000.

# CAPÍTULO V

## CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES Y EPITAXIAS DE DOBLES WOLFRAMATOS



El presente Capítulo se estructura en dos apartados diferenciados. En el primer apartado se exponen los resultados del crecimiento de monocristales de dobles wolfratos de Sodio puros y dopados con Tulio. La mayor parte de este apartado se dedica al método Czochralski de crecimiento de monocristales y al análisis de los factores que determinan la obtención de un monocristal de alta calidad, en función de las experiencias en el laboratorio. Dentro de este apartado también se discuten en dos breves secciones el crecimiento de monocristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  mediante la técnica de crecimiento en solución a alta temperatura, “Top Seeded Solution Growth” (TSSG), y los estudios preliminares de crecimiento de dobles molibdatos de Sodio. En el primer caso, se trata de un material analizado en la tesis en relación a sus propiedades físicas y su aplicación láser; en el segundo caso, es una posible alternativa futura a los dobles wolfratos.

El segundo apartado trata sobre el crecimiento epitaxial de láminas delgadas de DW dopadas con Iterbio mediante la técnica de Epitaxia en Fase Líquida (LPE, del inglés “Liquid Phase Epitaxy”). Se trata de una línea prometedora enfocada al desarrollo de dispositivos como los láseres de disco o las guías de onda. A lo largo de las páginas del capítulo se analizará el proceso previo necesario para decidir la composición de la capa y el sustrato a partir de criterios de ajuste de los parámetros de red, con el objetivo final de obtener epitaxias de calidad óptica. El último punto de este apartado trata los aspectos relativos a la caracterización de las láminas crecidas, mediante diversas técnicas, entre las que se encuentran la microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, perfilometría o espectroscopía óptica.

### **5.1. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ Y $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ MEDIANTE LA TÉCNICA CZOCHRALSKI**

#### **5.1.1. CRECIMIENTO DE DOBLES WOLFRAMOS DE SODIO**

Esta tesis trata en gran medida de la obtención de monocristales de dobles wolfratos y molibdatos de Sodio dopados con Tulio, con vistas a su posterior caracterización y evaluación de su potencial láser. Mediante el método de Czochralski y gracias a su fundido congruente, se han crecido monocristales de  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ , con  $T = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$  e  $\text{Y}$ , y  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  tanto puros como dopados con lantánidos activos, fundamentalmente con Tulio y Holmio. Aunque el  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  también funde congruentemente, las experiencias en laboratorio con este compuesto, reportadas tanto al dopar con Tulio<sup>1</sup>, como con otros lantánidos activos como Erblio<sup>2</sup> o Neodimio,<sup>3</sup> muestran que la obtención de monocristales de buena calidad óptica, está limitada a concentraciones bajas de dopante, en el mejor de los casos no superior al 0.5 mol%, lo que dificulta el uso de estas matrices en aplicaciones láser, por lo que no se han estudiado en el presente trabajo.

La Tabla 5.1 contiene una relación de gran parte de los monocristales de DW y DMO crecidos, con las condiciones experimentales empleadas en su cristalización. En los casos en los que la matriz está dopada con Tulio, se han incluido los datos de la concentración.

Como se verá a lo largo de este apartado son muchos los factores que influyen en la calidad final de los monocristales. Algunos, como la velocidad de tiro y giro están relacionados con el proceso de crecimiento; otros como la concentración y tipo de dopante, tienen que ver más con el compuesto que se desea cristalizar y la siempre compleja sustitución de los cationes por el dopante en la red cristalina. Estos factores se analizan a continuación.

Cristal	[Tm] <sub>f</sub> %mol	Germen (orientación)	Flujo mol%	T <sub>c</sub> (°C)	v <sub>GIRO</sub> (rpm)	v <sub>TIRO</sub> (mm/h)	v <sub>ENF</sub> (°C/h)	[Tm] (cristal)			Resultado del crecimiento								
								%mol	10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	K	T	L/Φ(cm)	M(g)	Observaciones					
NaLaW		NaLaW(c)	5 *	1264	5	2.0	10					4 / 1-2	55	MC. Φ cte en 2.5 cm.					
		NaLaW(c)	2.5	1235	10	2.0	25					4.5 / 2	81.5	MC 1-2 cm. fracturado					
		NaLaW(a)	2.5	1224	15	2.5	15					7 / 2	100	MC 2-3cm ; resto policrist					
NaGdW		Hilo Platino	-	1274	20	1.6	12					4 / 1.8	53.5	MC. zonas opacas. fractur					
		NaGdW (c)	1.3	1296	10	1.5	10					4.6 / 1.6	67.4	MC. muy homogéneo.					
NaYW		Hilo Platino	1.5	1222	10	1.4	15									4 / 2.2	100	Opaco. grandes fracturas	
		NaYW	2.3	1218	10	1.9	12	4 / 1.5	77.1	Opaco. MC en el interior.									
NaYMo		NaGdW (a)	-	1119	15	2.5	12									3.7 / 2.7	38	Zonas MC. grandes fract.	
NaLaW: Tm	0.2	NaLaW (c)	2.1	1274	10	1.5	10					0.08	0.05	0.400	AO	1.8 / 2.0	26.1	Crecido a T cte. MC 2 cm; resto policrist	
	5	NaLaW (a)	-	1288	10	1.2	10					2.52	1.50	0.504	FRX	4.0 / 2.0	62	Superf rugosa, transp. con burbujas en el interior	
NaGdW: Tm		NaLaW (c)	2.5	1252	10	2.0	10					3.8 / 2.0	65	Opaco, muchos defectos.					
		10	NaLaW (c)	2.5	1228	10	1.3					10	3.60	2.20	0.360	FRX	4.0 / 1.7	56	Superf. rugosa, defectos.
		0.2	NaGdW (a)	12.5	1265	15	1.6					10	0.09	0.06	0.450	AO	4.4 / 1.5-2	68	MC 1-2cm; resto policrist
		5	NaGdW (c)	2.0	1293	10	1.0					10	3.70	2.34	0.740	FRX	4.6 / 1.7	62	MC, pocos defectos.
NaYW: Tm		7	NaGdW (c)	2.5	1278	10	1.0	10	4.80	3.07	0.686	FRX	3.9 / 1.7	50	Opaco, con dfct y fractur.				
		0.2	NaYW (c)	1.2	1235	15	1.5	10-20	0.14	0.09	0.700	AO	3.4 / 1.8	65	MC homogen; pocos dfct				
		5	NaYW (a)	-	1253	8	1.3	10	4.68	3.07	0.936	FRX	3.5 / 1-2.5	45	Transp. areas con dfct.				
NaYMo: Tm		7.9	NaYW (a)	-	1254	8	1.3	10	7.67	5.03	0.971	FRX	3.6 / 2	67	Opaco, transp. en interior				
		0.2	NaYW (a)	-	1163	20	2	10	0.18	0.115	0.900	AO	2 / 3-3.5	35	MC, grandes fracturas.				
		4	NaYW (a)	-	1156	8	1.5	10	3.65	2.39	0.912	FRX	5 / 2.5	78	Transparente por zonas.				
NaLuW: Tm		8	NaYW (a)	-	1114	10	1.3	10	7.88	5.16	0.985	FRX	3 / 3-3.5	76	Opaco, dfct internos.				
		<0.5	NaGdW(c)	88		-			0.76	0.51	-	AO			Plana, transp. localmente				
		5	NaGdW(c)	90 *	885	35	-	15-25	5.67	3.80	1.134	FRX	1.2 / 1**		Piramidal base cuadrada, opaco. MC en el interior.				
		10	NaGdW(c)	88	913.5	-		11.71	7.85	1.171	FRX								

**Tabla 5.1.** Parámetros del crecimiento de algunos monocristales de DW y DMO de Sodio empleados en este trabajo. **Notas:** **NTX** = NaT(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **[Tm]<sub>f</sub>** = Concentración de Tulio en el fundido. **T<sub>c</sub>** = Temperatura de cristalización/solubilidad(NaLuW). **v<sub>giro</sub>**, **v<sub>tiro</sub>** = Velocidades de giro y tiro. **v<sub>enf</sub>** = Rímo de enfriamiento. **K** = Coeficiente de segregación. **T** = Técnica para medir [Tm] (AO=Absorción óptica; FRX=Fluorescencia de rayos X). **L**,  **$\Phi$** , **M** = Longitud, diámetro y masa del monocristal. **MC** = Monocristal. El flujo empleado ha sido Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> salvo en (\*), donde se ha utilizado Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> o una mezcla de los dos. (\*\*) Longitud del lado de la base.

## 1.- Introducción de dopantes en la red cristalina

La introducción de un dopante en la red cristalina implica modificar y distorsionar en mayor o menor medida la red. En el caso concreto de los dobles wolframatos y los dopantes del grupo de los lantánidos, éstos últimos ocupan posiciones atómicas propias del catión trivalente. Puesto que esta sustitución no implica cambios en la carga eléctrica neta del cristal, la mayor perturbación de la red es de tipo elástico, asociada a la diferencia de radios iónicos entre el catión  $T^{3+}$  y el lantánido activo  $Ln^{3+}$  ( $R_T - R_{Ln}^{3+}$ ).

A mayor diferencia de radio y concentración de Ln, mayor será el grado de distorsión en la matriz. En la Tabla 5.2 se cuantifica esta diferencia para distintas especies atómicas:

$T^{3+}$	$Ln^{3+}$	$ R_T^{3+} - R_{Ln}^{3+} $ (Å)	$Ln^{3+}$	$ R_T^{3+} - R_{Ln}^{3+} $ (Å)	$Ln^{3+}$	$ R_T^{3+} - R_{Ln}^{3+} $ (Å)
$Bi^{3+}$	$Yb^{3+}$	0.095	$Tm^{3+}$	0.104	$Ho^{3+}$	0.125
$La^{3+}$		0.164		0.152		0.131
$Gd^{3+}$		0.070		0.058		0.037
$Y^{3+}$		0.034		0.025		0.004
$Lu^{3+}$		0.007		0.019		0.040

**Tabla 5.2.** Diferencia de radios atómicos entre el catión trivalente  $T^{3+}$  y distintos dopantes del grupo de los lantánidos.

La incorporación a la red de cualquiera de los tres dopantes indicados en la Tabla 5.2, produce una mayor distorsión de la misma al reemplazar Bi, La o Gd que al hacerlo con Y o Lu. La entrada del dopante provoca, como se verá más adelante, efectos que van desde una distorsión leve de la celda unidad, hasta la modificación del carácter congruente del fundido, si la concentración del  $Ln^{3+}$  es lo suficientemente elevada. Por ello, un conocimiento en profundidad del modo en el que se incorpora el dopante en la matriz, y cómo afecta su concentración a la calidad cristalina, es crucial para optimizar el método de crecimiento.

En la actualidad se ha adquirido una amplia experiencia en el dopado de DW de Sodio con distintos lantánidos, como Yb,<sup>4,5</sup> Er<sup>2,6</sup> o Nd.<sup>3,7</sup> Tanto con estos lantánidos, como con el Tulio, se ha constatado que el grado de sustitución de dopante sin pérdida significativa de la calidad cristalina aumenta a medida que la diferencia de radios entre el dopante y el catión trivalente disminuye, lo cual está en concordancia con la reducción de la distorsión en la red esperada para parejas de iones de radio similar.

Una magnitud que describe la incorporación del dopante en la red, es el llamado coeficiente de distribución ( $K$ ), definido como:

$$K_{Ln}^{3+} = \frac{(\text{moles } Ln^{3+})_{\text{CRISTAL}}}{(\text{moles } Ln^{3+})_{\text{FUNDIDO}}} \quad (5.1)$$

La situación ideal en los experimentos de crecimiento es un valor de  $K = 1$ , es decir, incorporación homogénea y continuada del dopante en el cristal; lo más común es que el valor sea menor a la unidad, aunque existen excepciones, como el  $NaBi(WO_4)_2$  donde asciende a 1.5 al dopar la matriz con 0.3 mol% de Nd<sup>3</sup> y 2.36 en el dopaje con Tm al 0.23 mol% en el fundido.

La variación del coeficiente de segregación con la concentración de dopante depende de la matriz y del tipo de dopante. En matrices como el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  o el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  el valor de  $K$  converge a la unidad a medida que aumenta la concentración de Tulio. Por el contrario, la evolución de  $K$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  presenta un máximo a una concentración de Tulio intermedia (ver Tabla 5.1).

Tanto si  $K > 1$  o  $K < 1$ , el fundido se ve alterado a medida que se crece el material; se empobrece en dopante en el primer caso, y se enriquece en el segundo. Todo ello, produce cambios en la estequiometría del fundido, que se trasladan al cristal en forma de defectos. En los cristales de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , dopados con baja concentración de Tulio (0.2 mol%),  $K$  toma valores en el rango 0.4-0.5, observándose que el comienzo del cristal (en torno a los primeros 2 cm) es de buena calidad cristalina, la cual se va degradando a medida que progresa el crecimiento (ver Figura 5.1).



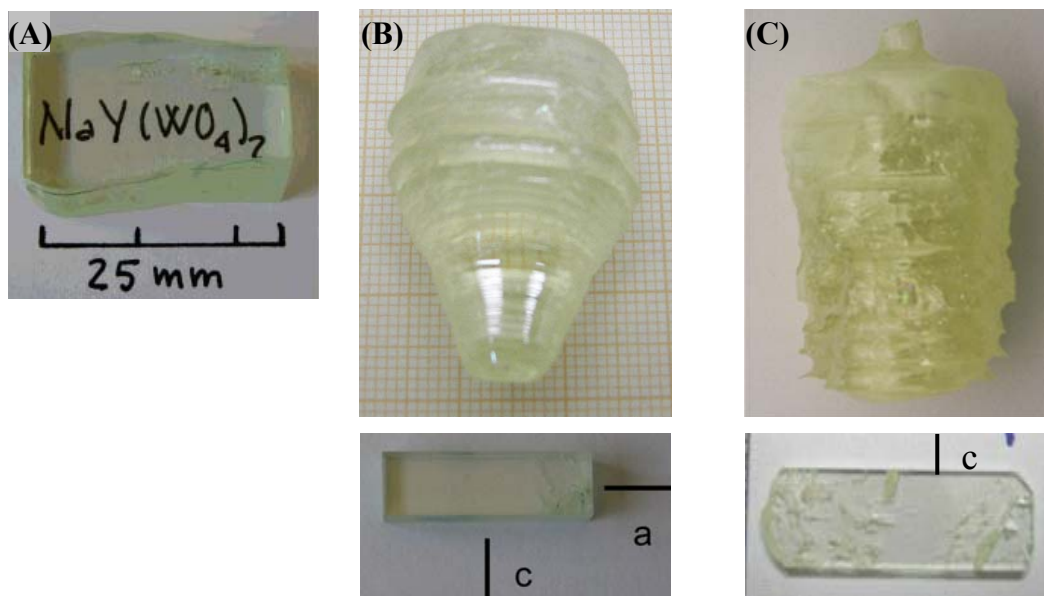
**Figura 5.1.** Monocristal de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ : Tm(0.2 mol%).

De esta manera, una buena estrategia a la hora de crecer monocristales de DW y DMo dopados con Tulio por el método de Czochralski, es buscar compuestos con  $K \sim 1$ . Esto nos lleva a elegir, entre los dobles wolfratos de Sodio con  $T = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$  o  $\text{Y}$ , preferentemente al  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ . Entre los dobles molibdatos isoestructurales la mejor elección recae en el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  por causas similares a los wolfratos.

Aún experimentando con compuestos con  $K$  próximo a 1, la concentración de dopante no puede aumentarse hasta el 100% de sustitución ya que en muchos casos se modifica la congruencia del fundido, pudiendo llegar a ser no congruente. Además, al dopar se produce una distorsión de la red, más notable a mayores porcentajes de dopado, uno de cuyos efectos es la disminución de la calidad del monocristal. Para ilustrar este resultado, la Figura 5.2 muestra unas imágenes de cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  dopados al 5 y 8 mol% de Tulio en el fundido. Junto a la imagen del monocristal, se incluye una fotografía de las piezas mecanizadas obtenidas para ser utilizadas en medidas ópticas. Adicionalmente, se ha añadido una fotografía de un cristal del mismo material sin dopar. El deterioro de la calidad óptica al pasar desde el monocristal sin dopar, a las matrices dopadas es claramente visible.

Entre las tres matrices de DW crecidas en esta tesis por el método de Czochralski,  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , se ha encontrado que al dopar con Tulio con cantidades superiores al 5 mol% en el fundido (8 mol% en el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ), se aprecia una mayor cantidad de defectos. Por ello, se ha determinado que este valor (5 mol% de Tulio) es un buen equilibrio entre una concentración no demasiado baja, que no limite las propiedades láser de los materiales, y la obtención de monocristales de calidad óptica adecuada. Además, y como se discute en el Capítulo VI, superar este límite tampoco es conveniente desde el punto de vista de la espectroscopia, debido a que la eficiencia de la luminiscencia disminuye, a causa de efectos como la relajación cruzada o el “up-conversion”, característicos de los iones como el  $\text{Tm}^{3+}$  con muchos niveles de energía.





**Figura 5.2.** Efecto de la concentración de Tm en la calidad cristalina de los monocristales obtenidos por el método de Czochralski. Monocristales y muestras mecanizadas de (A)  $\text{NaY(WO}_4)_2$  puro, (B)  $\text{NaY(WO}_4)_2$ : 5 mol % Tm y (C) 8 mol% Tm.

## 2.- La velocidad de giro

En el Capítulo IV de Técnicas Experimentales se indicó que en el crecimiento de monocristales por la técnica de Czochralski es necesario establecer un gradiente térmico controlado a lo largo del eje del horno, de tal forma que la posición del crisol se regule para que su fondo esté a mayor temperatura que la superficie (“*hot bottom*”). El objetivo de este gradiente es derivar toda la nucleación al elemento guía del crecimiento, el germen, evitando la cristalización en el fondo y las paredes del crisol. Debido a esta diferencia térmica, al fundir el material en el crecimiento, se inducen **corrientes de convección** en el líquido (convección natural), que tienden a homogeneizar la temperatura del mismo.

Para que el transporte de masa al germen sea uniforme y controlado, es necesario compensar estas corrientes de convección de forma que pueda controlarse la forma de la interfase sólido-líquido para conseguir que sea plana. La formación de interfases de crecimiento no planas está relacionada con la aparición en el cristal de tensiones térmicas, que pueden generar dislocaciones o incorporación de burbujas y estrías en el cristal<sup>8</sup> entre otros defectos. Para corregir este problema, se aplica una rotación al cristal (germen), en contacto con el fundido, provocando la aparición de una convección forzada que contrarresta la convección natural. La optimización de este ritmo de rotación es determinante para obtener un monocristal de buena calidad.

Los movimientos de convección en el fundido dependen de un gran número de parámetros, propios del material o del sistema experimental, tales como la viscosidad, la velocidad de rotación, el gradiente térmico en el horno, etc. Todos estos parámetros se engloban en una serie de números adimensionales, que caracterizan los procesos dinámicos en el fundido. Entre ellos, se distinguen los números de Grashof ( $G_r$ ) y Reynolds ( $R_e$ ), con los que se caracterizan la convección natural y forzada.

Según las investigaciones con óxidos cristalinos de Enger y Basu,<sup>9,10</sup> para que el flujo de material hacia el cristal sea constante, la razón  $G_r/(R_e)^2$  debe ser menor a 235.

Puesto que  $R_e$  es proporcional a la velocidad de rotación, este modelo es concordante con la idea clásica de que un ritmo de rotación elevado es beneficioso para compensar la convección natural.

No obstante, este modelo se ajusta bien a la realidad sólo en fundidos laminares, en donde las fuerzas de Coriolis producidas por la rotación estabilizan el fundido y reducen el efecto de la convección natural. No ocurre lo mismo en fundidos turbulentos, donde una rotación elevada da lugar a fluctuaciones temporales en la temperatura del fundido y en el transporte de masa efectivo hacia el cristal, produciendo una interfase no plana.<sup>11,12</sup>

En los dobles wolfratos y molibdatos de Sodio que se han crecido en este trabajo, se ha observado un comportamiento concordante con la hipótesis del fundido turbulento. En las matrices de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , los mejores resultados de cristalinidad se han obtenido con velocidades de rotación de 8-10 rpm, mientras que esta condición se relaja hasta unos 15 y en último extremo 20 rpm para el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  (ver Tabla 5.1). Estas conclusiones han sido verificadas en el grupo de trabajo en múltiples experiencias tanto en monocristales dopados con  $\text{Tm}^{3+}$ , como con  $\text{Yb}^{3+}$  (Ref. 4, 13) o  $\text{Nd}^{3+}$  (Ref. 3) entre otros lantánidos activos, y concuerda bien con los parámetros aplicados en otros laboratorios en cristales de la misma composición (Ref. 14,15, 16). A título de reseña, es conveniente indicar que otros investigadores, sobre todo de la escuela china, son partidarios de elevar esta velocidad por encima de este intervalo, hasta 50-60 rpm en algunas matrices como el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>17</sup> Al respecto debe tenerse en cuenta que la configuración de los elementos durante el crecimiento (tipo de horno, crisol, etc), puede alterar los flujos de materia y energía en el fundido, requiriéndose distintos parámetros (como la velocidad de giro) para conseguir una interfase sólido-líquido plana y con ella un buen monocristal.

### 3.- La velocidad de tiro

El izado del monocristal durante el crecimiento permite, junto con el control del ritmo de crecimiento y la regulación de la temperatura, obtener muestras de varios centímetros de longitud en pocos días, lo que convierte al método de Czochralski en uno de los que aporta un mayor rendimiento.

Sin embargo, un valor no adecuado en la velocidad de tiro, puede dar lugar a la creación y difusión de defectos en el cristal. En 1982, en el transcurso de sus investigaciones con Si, Voronkov<sup>18</sup> observó que el tipo de defectos que aparecían en los monocristales estaba relacionado con un valor crítico constante ( $C_{\text{CRT}}$ ) del cociente  $V/G$ , donde  $V$  es la velocidad de tiro y  $G$  es el gradiente axial de temperatura en el horno. En particular, los defectos observados eran vacantes si  $V/G > C_{\text{CRT}}$  o defectos intersticiales, si  $V/G < C_{\text{CRT}}$ . La aparición de vacantes en DW es uno de los defectos más comunes, por lo que la condición a regular con mayor prioridad debe ser  $V/G < C_{\text{CRT}}$ .

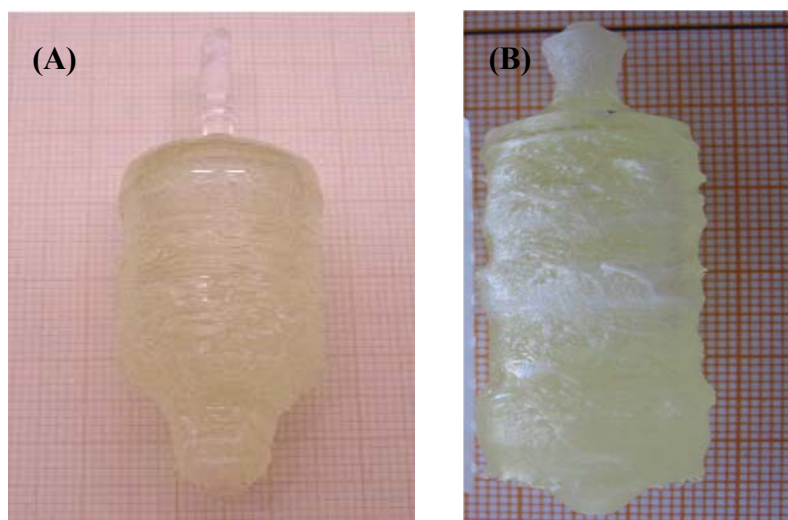
El problema reside en que el valor de  $C_{\text{CRT}}$  es sensible tanto al material que se quiere crecer, como a la concentración de dopante introducido en la matriz. El reto es encontrar un valor de la velocidad de tiro lo más elevado posible, pero por debajo del límite impuesto por el cociente anterior.

La experiencia obtenida durante el desarrollo de esta tesis sobre este punto ha permitido concluir una serie de patrones que se repiten en las distintas pruebas:

1.-El crecimiento de matrices puras, admite una velocidad de tiro elevada, de hasta unos 2.5 mm/h, con resultado satisfactorio en el crecimiento.

2.-En la cristalización de matrices dopadas, la velocidad de tiro debe reducirse para minimizar la aparición de defectos. A medida que aumenta la concentración de dopante debe trabajarse con menores valores de la velocidad de tiro. No se ha observado una dependencia significativa del ritmo de tiro con el tipo de dopante, para el rango de concentraciones analizado en este trabajo, tanto en las matrices con  $Tm^{3+}$  como con otros dopantes como  $Yb^{3+}$  analizados en la tesis de la Ref. 4.

Para ilustrar estos comentarios, en la Figura 5.3 se han incluido dos imágenes de sendos cristales de  $NaLa_{0.95}Tm_{0.05}(WO_4)_2$ , crecidos con una velocidad de tiro de 1.2 mm/h y 2 mm/h.



**Figura 5.3.** Influencia de la velocidad de tiro durante el crecimiento Czochralski en la calidad del monocristal. Cristales de  $NaLa(WO_4)_2$ : 5 mol% Tm, obtenidos con una ritmo de tiro de (A) 1,2 mm/h y (B) 2 mm/h.

El cristal de la izquierda, crecido con una velocidad de tiro más lenta, es de mejor calidad que el de la derecha. Aún así, la imagen muestra que la velocidad debería haber sido aún menor. En experiencias posteriores, se comprobó, que 1mm/h era un valor adecuado para crecer cristales de  $NaLa(WO_4)_2$  y  $NaGd(WO_4)_2$  con un 5-10 mol% de Tulio, y mantener el compromiso entre un buen ritmo de crecimiento y una calidad cristalina adecuada. Para concentraciones bajas de dopante (0.2-1 mol%), pueden usarse condiciones cercanas al crecimiento de materiales puros, con ritmos no superiores a 2 mm/h. Al igual que sucedía con la velocidad de rotación, en la matriz de  $NaY(XO_4)_2$ , con  $X = W, Mo$ , el ritmo de izado puede elevarse hasta  $\sim 1.5$  mm/h, para obtener un monocristal de buena calidad cristalina dopado con Tm al 4-5 mol% de Tulio en el fundido.

A partir de estos valores de la velocidad de tiro, y tomando  $G = 10$  K/cm, puede estimarse el límite inferior en  $C_{CRT}$ , siguiendo el modelo de Voronkov, en los distintos casos estudiados con DW y DMo (Tabla 5.3).

Monocristal	DW, DMo puros	DW, DMo [Tm]<1 mol%	NaTW (T=La,Gd) [Tm] $\sim$ 5-10 mol%	NaYX [Tm] $\sim$ 5 mol%
$V_{MÁXIMA}$ (mm/h)	2.5	2.0	1.0	1.5
$C_{CRT}$ ( $mm^2h^{-1}K^{-1}$ )	2.5	2.0	1.0	1.5

**Tabla 5.3.** Estimación del valor del parámetro  $C_{CRÍTICO}$  (V/G) para DW y DMo puros y dopados con Tulio.

En la literatura, existen distintas versiones sobre la optimización de la velocidad de tiro en dobles wolfratos de Sodio. Subbotin, Voronko y otros autores rusos han defendido en sus primeros trabajos el empleo de velocidades de tiro elevadas con compuestos dopados (hasta 4 mm/h), para mantener el ritmo de solidificación constante. Otros autores, como Perets y colaboradores, defienden que un valor inferior a 1 mm/h es el que proporciona monocristales de alta calidad cristalina.

En todo caso, no debe olvidarse que las características del equipo de crecimiento son determinantes para optimizar la velocidad de tiro, como ocurría con la rotación del cristal. En concreto, un alto gradiente térmico en el horno, podría permitir una mayor velocidad de tiro, pero también favorecería el incremento de las tensiones térmicas en el cristal.

#### **4.- Otros parámetros que influyen en el crecimiento por la técnica de Czochralski**

1.-El germen y su orientación. Si bien es posible crecer monocristales a partir de hilo de Pt, el empleo de un germen es ventajoso, tanto desde el punto de vista de una mayor afinidad entre los compuestos del germen y el fundido, como para facilitar la orientación y el mecanizado posterior del cristal. Como se indica en la Tabla 5.1, las pruebas realizadas con Platino no han sido satisfactorias, y nunca se han obtenido monocristales con grandes áreas transparentes, cuya aplicación se ha restringido a la preparación de gérmenes.

En el Capítulo IV, se discutieron las características del germen, en relación a su punto de fusión, su composición (matrices puras) y su orientación. En cuanto a su orientación, y puesto que los DW de Sodio cristalizan en una estructura tetragonal, parece adecuado emplear gérmenes orientados a lo largo de las direcciones principales de la celda unidad, **a** y **c**. El crecimiento a lo largo de la dirección **c** implica algunas ventajas: el plano de crecimiento contiene sólo la dirección **a**, evitando tensiones térmicas debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (ver Capítulo II), y puede esperarse obtener un monocristal de diámetro uniforme. Pero lleva implícitos algunos inconvenientes, como una mayor tendencia a la formación de fracturas.<sup>19</sup> Además, es común observar estrías en el cristal, distribuidas perpendicularmente al eje **c**, lo cual dificulta el mecanizado de la cara **a**.

En las pruebas de crecimiento iniciales se alternó el uso de ambos tipos de gérmenes, pasando en los ensayos en las matrices con Y, a crecer prácticamente en exclusiva con gérmenes orientados a lo largo de la dirección **a**. Reduciendo adecuadamente el ritmo de enfriamiento, y evitando los cambios bruscos de temperatura durante el crecimiento, se obtienen monocristales de buena calidad, superando los problemas derivados de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica en el plano **a-c**.

2.-Volatilidad de los componentes. Muchos de los elementos del grupo de los alcalinos, como el Na o el Li, son altamente volátiles, y durante el proceso de crecimiento a alta temperatura, al fundir el compuesto, pueden combinarse con otros elementos como el W, formando compuestos del tipo  $\text{Na}(\text{Li})_x\text{WO}_3$ .<sup>20</sup> Estas pérdidas afectan a la estequiometría del material. A fin de cuantificarlas, se ha medido mediante fluorescencia de rayos X (WDXRF) la composición de algunos monocristales de DW crecidos por el método de Czochralski. También se ha incluido el análisis de alguno de los DMO de Sodio, tema que se tratará en la sección que sigue. Los resultados se muestran en la Tabla 5.4.

Composición	Nominal	Medida WDXRF
	$\text{NaLa}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Na}_{0.918}\text{La}_{0.92}\text{Tm}_{0.025}(\text{WO}_4)_2$
	$\text{NaGd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Na}_{1.8}\text{Gd}_{1.04}\text{Tm}_{0.035}(\text{W}_{1-\gamma}\text{O}_4)_2$
	$\text{NaY}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$	$\text{Na}_{0.963}\text{Y}_{0.965}\text{Yb}_{0.069}(\text{WO}_4)_2$
	$\text{NaY}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{Na}_{0.910}\text{Y}_{0.946}\text{Yb}_{0.084}(\text{MoO}_4)_2$

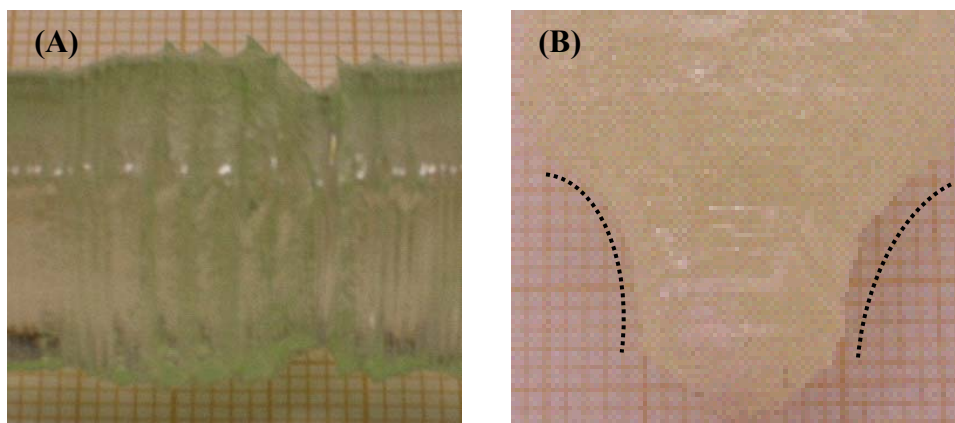
**Tabla 5.4.** Medida mediante WDXRF de la composición de algunos monocristales de DW y DMO crecidos por la técnica de Czochralski. En estas pruebas, no pudo medirse la concentración de W ni Mo.

Una solución para compensar la volatilidad de los componentes en el fundido, consiste en añadir una pequeña cantidad de un flujo (1-2% en peso) rico en los elementos volátiles. El compuesto elegido,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , se ha utilizado con buenos resultados en el crecimiento de monocristales de DW de Sodio, a partir de soluciones a alta temperatura. Otros autores, solamente compensan la pérdida de óxido de Wolframio, añadiendo  $\text{WO}_3$ .

3.-Atmósfera de crecimiento. El crecimiento de monocristales en condiciones atmosféricas, puede dar lugar a la reducción de algunas especies químicas como el Wolframio (ver apartado 5.1.1) o a la proliferación de burbujas, como resultado de la captura de gas durante la cristalización. En el primer caso, algunos autores han planteado como solución el crecimiento cristalino en atmósfera con exceso de Oxígeno<sup>21</sup>. La solución del segundo aspecto, la aparición de burbujas, se ha enfocado en función de las condiciones de crecimiento (velocidad de tiro y gradiente en el horno) o mediante la modificación de la composición de la atmósfera de crecimiento.<sup>22</sup> En base a nuestras experiencias en laboratorio, se concluye que la reducción de la velocidad de tiro está asociada con una menor densidad de burbujas en el cristal en concordancia con lo observado en la Ref. 21.

4.-Velocidad de enfriamiento. La marcada anisotropía térmica en los DW de Sodio, es la causa principal de la fractura de los monocristales durante su enfriamiento. La experiencia adquirida durante la realización de esta tesis, lleva a plantear un ritmo de enfriamiento en el rango 8-12 °C/h para minimizar la aparición de fracturas. Otros autores<sup>17,19</sup> elevan este valor a 20 °C/h o incluso 30 °C/h. La configuración de los equipos de crecimiento es de nuevo, un factor importante para evaluar el impacto de la velocidad de enfriamiento.

5.-Fluctuaciones térmicas durante el proceso de crecimiento. La respuesta del cristal a la modificación de la temperatura de crecimiento para regular la incorporación de masa no es siempre instantánea. En muchas ocasiones se observa un retardo o una aceleración en la formación de las nuevas capas, proceso que repetido en el tiempo, es responsable de la aparición de oscilaciones en la morfología del cristal (Figura 5.4 A). El efecto de dichas oscilaciones puede ser superficial, pero también puede trasladarse al interior del monocristal en forma de tensiones y estrías de crecimiento. El programa de control, interviene también en un tipo de alteraciones observadas en el cristal durante su cristalización. La interrupción accidental del control, da lugar a crecimiento a  $T$  constante, lo cual puede ser positivo si la temperatura está bien ajustada; pero desviaciones con respecto a la temperatura óptima son responsables de un crecimiento desordenado ( $T < T_{\text{ÓPTIMA}}$ ) o de una reducción progresiva del diámetro del cristal ( $T > T_{\text{ÓPTIMA}}$ ) que en último término supone la separación del cristal de la superficie del fundido (Figura 5.4 B).

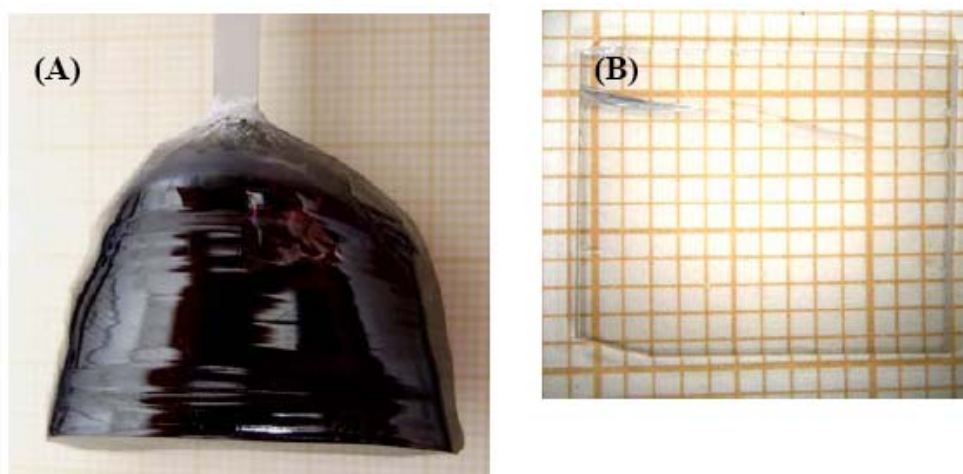


**Figura 5.4.** Fluctuaciones observadas durante el crecimiento de monocristales por el método de Czochralski. (A) Oscilaciones por cambios en el ritmo de incorporación de materia al cristal. (B) Reducción del diámetro cristalino por problemas en el control automatizado del crecimiento.

### 5.1.2. LOS DOBLES MOLIBDATOS DE SODIO CON TULIO

Los doubles molibdatos (DMo) dopados con Tulio, de fórmula  $\text{NaT}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{MoO}_4)_2$ , son cristales con aplicaciones análogas a los doubles wolframatos isoestructurales. Comparten propiedades muy similares con los DW como la cristalización siguiendo la estructura de la schelita, el fundido congruente, y características físicas como la dureza. En algunos casos, sus propiedades son superiores, presentando, por ejemplo, un mayor índice de refracción y una menor anisotropía en los coeficientes de expansión térmica (ver Capítulo IV). Una de sus limitaciones es su menor rango de transparencia, con un borde UV no inferior a los 350 nm. Pero este problema no es significativo en aplicaciones donde la emisión de interés está centrada en la región espectral en torno a  $2 \mu\text{m}$ .

Animados por el prometedor resultado de los DW con Tulio, se pensó en extender el estudio a los DMo, aprovechando la ventaja de su fundido congruente, con temperaturas de fusión inferiores a los DW. De esta manera, se crecieron doubles molibdatos de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , tanto sin dopar como con distintas cantidades de Tulio: 0.2, 4 y 8 mol% en el fundido (ver Tabla 5.2). La Figura 5.5 presenta uno de los monocristales obtenidos:



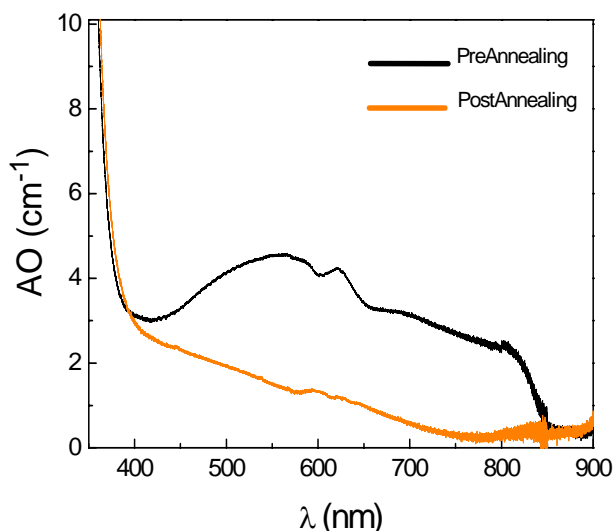
**Figura 5.5.** (A) Monocristal de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}(0.2 \text{ mol}\%)$  y (B) lámina del mismo material mecanizada tras su oxidación en aire.

Los cristales extraídos del horno tras su enfriamiento presentan un intenso color negro, presumiblemente como resultado de la reducción del  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  durante el crecimiento del monocristal. Dicho efecto ha sido reportado en distintos cristales por varios autores <sup>21,23</sup>, y no es sólo común en los DMO crecidos por el método de Czochralski. También en los DW existe cierta reducción del  $\text{W}^{6+}$  que aporta una coloración verdosa al cristal. La diferencia entre DW y DMO se encuentra en que el efecto en los DW es mucho menor y no afecta prácticamente a las propiedades luminiscentes.

La Figura 5.6 muestra el espectro de AO a 300 K de un cristal de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , mecanizado tras su extracción del horno. Se observa una banda de absorción muy ancha que cubre toda la región visible e infrarroja próxima hasta 850 nm, cuyo efecto se traduce en una reducción de la eficiencia fotoluminiscente del material.

Con el objeto de recuperar la transparencia, tras orientar el cristal se cortaron láminas de espesor  $\sim 2$  mm. A continuación, estas láminas se sometieron a un tratamiento térmico de oxidación, calentándolas en aire a 900 °C durante una semana. El resultado de la medida de la AO a 300 K, tras pulir la lámina, se incluye también en la Figura 5.6. Tal como se aprecia en el espectro de absorción, se elimina en gran medida la coloración del cristal. El tratamiento térmico parece satisfactorio, pero su eficacia es limitada con grandes espesores de muestra ( $> 2\text{--}3$  mm). Si bien es cierto que la densidad de centros de color es más baja, las medidas de espectroscopia y emisión láser, dan como resultado una vida media y una eficiencia de la luminiscencia de niveles de energía como el  $^3\text{F}_4$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) muy bajos, lo que indica que aún existe una gran densidad de defectos que actúan como captoreadores de la emisión de luz.

Experimentos de crecimiento previos de la misma matriz dopada con  $\text{Yb}^{3+}$  mediante la técnica TSSG, <sup>24</sup> muestran que los cristales obtenidos carecen de centros de color a simple vista, y su laseado fue positivo. Estos resultados animan a probar en un futuro la obtención de monocristales de DMO con Tm a partir de este método.



**Figura 5.6.** Espectro de absorción óptica (AO) a 300K de las láminas de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  antes y tras aplicarles un tratamiento térmico de oxidación a 900°C en aire.

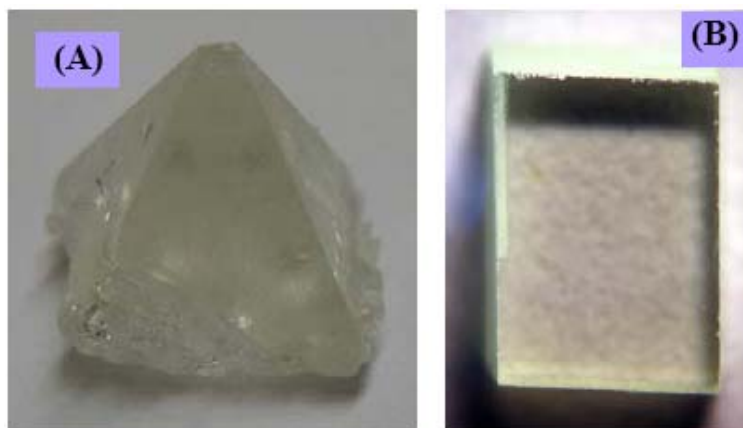


### 5.1.3. CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ A PARTIR DE SOLUCIONES A ALTA TEMPERATURA

Como complemento de los resultados sobre el crecimiento de monocristales por el método de Czochralski, se presenta una breve descripción de la cristalización mediante la técnica TSSG del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , cuyas muestras se han caracterizaron durante la realización del presente trabajo.

La matriz de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  es, junto con los compuestos  $\text{NaYb}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaTm}(\text{WO}_4)_2$ , la única con la estequiometría  $\text{NaTW}$ ,  $T = \text{Ln}$ , cuyo fundido no es congruente.<sup>25</sup> El interés del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  radica en su condición de matriz transparente, y en poseer una afinidad excelente para ser dopado con grandes cantidades de Yb o Tm, debido a la cercanía en el radio iónico de los tres elementos (ver Tablas 3.1 y 5.2).

Al no presentar fundido congruente, se ha recurrido a utilizar técnicas de crecimiento a partir de solución a alta temperatura para su cristalización, en concreto al método TSSG. Los detalles, relativos al crecimiento de la matriz con Tulio, se proporcionan en el Capítulo IV, y algunos datos sobre composición y dimensiones pueden consultarse en la Tabla 5.1. La Figura 5.7 muestra una imagen de uno de los cristales obtenidos.



**Figura 5.7.** (A) Monocristal de  $\text{NaLu}_{0.90}\text{Tm}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  crecido por el método TSSG. En (B) se muestra una fotografía de una lámina mecanizada de dicho cristal, con el eje **a** perpendicular a su superficie.

Los monocristales se caracterizan por presentar geometría piramidal, con facetas muy marcadas. Un estudio de esas caras, permite indexarlas con los índices (0,5,1). Tras mecanizar el cristal, se han obtenido láminas con los ejes **a** y **c** perpendiculares a su superficie, de alta calidad óptica (Figura 5.7 B).

En referencia a los parámetros empleados en el crecimiento, se han concluido los siguientes resultados:

1.-Los materiales crecidos por TSSG son susceptibles de ser dopados en una mayor proporción que los obtenidos a partir de otras técnicas en volumen, como la de Czochralski, sin que ello repercuta en un empeoramiento significativo de la calidad cristalina. En el dopado con Tulio se ha alcanzado el 10 mol% en el fundido, y por la experiencia del grupo en el dopaje con Iterbio en la misma matriz,<sup>26</sup> cabe esperar que este límite pueda superarse. Además, y gracias a un valor del coeficiente de segregación cercano a la unidad ( $K \sim 1.1$ ) tanto para un 5 o 10 mol% de Tulio, la distribución del dopante en la matriz es bastante homogénea.

2.-Gracias a la compensación de las pérdidas de los elementos más volátiles por el flujo, las desviaciones en la estequiometría del compuesto con respecto a Sodio y



Wolframio son menores que las observadas en cristales obtenidos por el método de Czochralski. Así, de un cristal de composición nominal  $\text{NaLu}_{0.90}\text{Tm}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$ , se ha medido por WDFRX la composición real  $\text{Na}_{0.973}\text{Lu}_{0.947}\text{Tm}_{0.117}(\text{W}_{1.072}\text{O}_4)_2$ .

3.-La velocidad de rotación debe ser más elevada que en los crecimientos por Czochralski, de unas 35 rpm. Puesto que el material debe mezclarse con el flujo en proporción no inferior a un 15 mol% de soluto, cabe esperar que el fundido sea menos denso que el del compuesto a crecer. Puede preverse un mayor efecto de la convección natural que debe compensarse con una velocidad de rotación más elevada.

4.-El crecimiento es un proceso en cuasiequilibrio. Frente al método de Czochralski, la incorporación de unidades de crecimiento es más lenta, y por consiguiente, la cristalización es más uniforme, lo cual, junto a la menor temperatura de trabajo previene tanto la aparición de fracturas y defectos, como la reducción química de algunas especies atómicas, causa de efectos de coloración en el cristal, ya reseñados en el apartado anterior sobre los dobles molibdatos.

5.-Es necesario un control mucho más preciso de la temperatura que en la técnica de Czochralski. El crecimiento se realiza regulando la saturación del fundido a partir de pequeños cambios de la temperatura ( $\sim 0.05^\circ\text{C/h}$ ), por lo que el cristal es muy sensible a pequeños cambios térmicos. Durante el enfriamiento ocurre algo similar, debiendo reducirse la temperatura a un ritmo bajo, unos  $5^\circ\text{C/h}$ , al menos los primeros  $100^\circ\text{C}$ .

## 5.2. CRECIMIENTO DE DOBLES WOLFRAMATOS EN LÁMINA DELGADA MEDIANTE EPITAXIA EN FASE LÍQUIDA

El crecimiento cristalino en formato de lámina delgada ha experimentado un interés creciente en Fotónica, debido al desarrollo de dispositivos integrados como las guías de onda, amplificadores y filtros ópticos, las estructuras multicapa (como los espejos usados en la generación de pulsos cortos (SAM))<sup>27</sup> y relativamente más reciente, los láseres de disco.<sup>28</sup>

La técnica LPE reúne algunas ventajas sobre otros métodos de crecimiento de láminas delgadas, como el CVD o la ablación láser, tales como una elevada calidad epitaxial de las láminas, una alta tasa de cristalización y un equipo experimental relativamente sencillo. Aplicado a los DW, el método LPE es relativamente reciente, siendo las matrices ordenadas de Potasio las pioneras donde se aplicó. En 2003, apareció el primer trabajo, en el que se creció  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ .<sup>29</sup> Desde esta fecha, la investigación se ha centrado en el crecimiento de láminas delgadas de  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  dopadas con Yb o Tm, sobre sustratos de la misma matriz sin dopar.<sup>30,31, 32, 33</sup>

Con ambos materiales, se ha demostrado la operación láser en continua,<sup>29,30, 34</sup> con resultado de 500 mW de potencia de salida y una eficiencia cercana al 70% en  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ . La generación de pulsos cortos mediante la técnica de bloqueo pasivo de modos, se ha realizado fundamentalmente con epitaxias de  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>35</sup> obteniendo hasta 114 fs de duración del pulso. Otra alternativa práctica ha sido el diseño de láseres de guías de onda<sup>36,37</sup> a partir de epitaxias de  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ . Aun así, todavía quedan líneas abiertas, como el avance en el diseño de láseres de disco que empleen como elemento activo a los dobles wolframatos crecidos epitaxialmente.

El principal objetivo de esta tesis en relación al crecimiento epitaxial, es la extensión del método LPE a los DW desordenados de Sodio, mediante selección del material del sustrato y la epitaxia con dopaje selectivo para minimizar las diferencias en los parámetros de red.

### 5.2.1. DISEÑO DE LA COMPOSICIÓN DE LA LÁMINA Y DEL SUSTRATO

En el Capítulo IV sobre Técnicas Experimentales se introdujo el método LPE, y se planteó que, al igual que sucede con otras técnicas de crecimiento, son muchos los factores que determinan la calidad final de la lámina obtenida: diferencia de parámetros de red en el conjunto lámina-sustrato, grado de saturación de la solución o ausencia de defectos en el sustrato de partida, entre otros. El número de variables a regular durante el crecimiento de la lámina es grande y el proceso consta de múltiples pasos.

El primero, y crucial para abordar con éxito el crecimiento LPE de DW, es la selección de la composición de la pareja lámina-sustrato. Esta elección determina lo que puede denominarse el “acomodo” de la lámina en el sustrato sobre el que crece. La diferencia de parámetros de red en el conjunto lámina-sustrato impone una restricción importante, debido a la proliferación de defectos extensos (dislocaciones) en la intercara lámina-sustrato. Adicionalmente, la diferencia en los parámetros de expansión térmica entre la lámina y el sustrato es responsable de tensiones sobre la lámina de naturaleza tensil o compresiva, que pueden derivar en fracturas de la misma durante el crecimiento/enfriamiento. Para solucionar este problema, se requiere de una selección cuidadosa de la pareja epitaxia-sustrato.

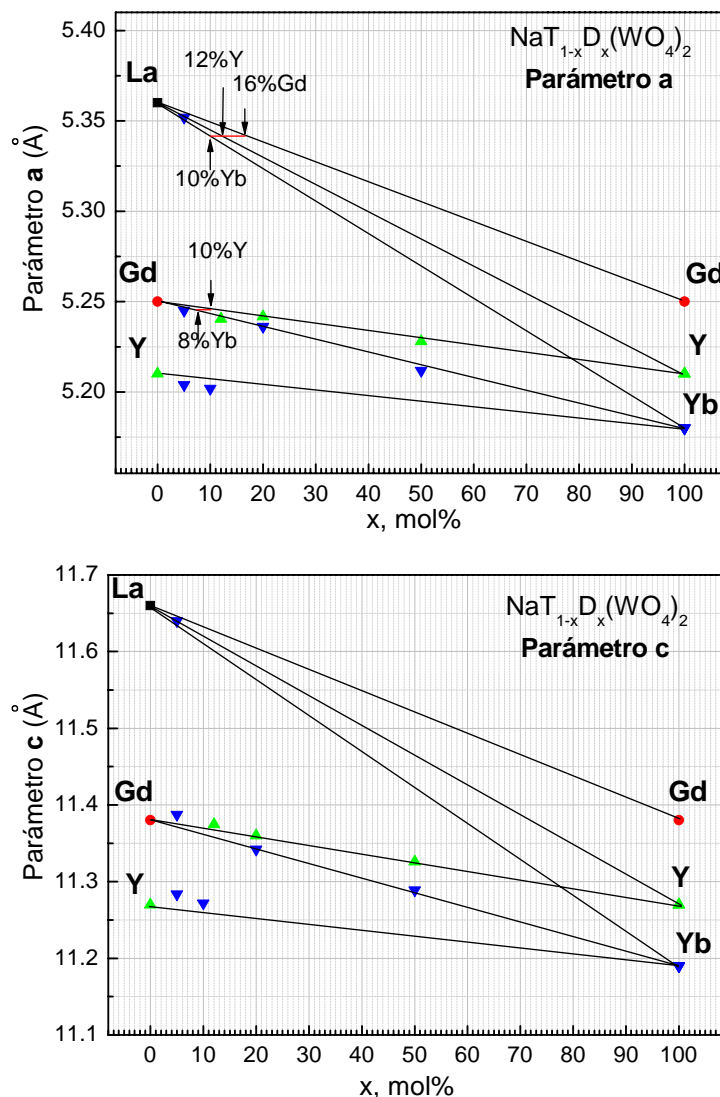
En este trabajo se han realizado crecimientos homoepitaxiales de DW tetragonales, donde la lámina y el sustrato poseen la misma estructura cristalina y parámetros de red próximos, lo que permite que la orientación de la lámina sea una extensión de la del sustrato. Esta misma metodología fue aplicada con éxito en el crecimiento de epitaxias de DW monoclinicos, alcanzándose un 50 mol% de sustitución de dopante en el sistema  $\text{KLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2/\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ , e incluso 100 mol% de sustitución en el crecimiento de  $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2/\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ .

No obstante, la introducción del dopante modifica de manera significativa los parámetros de red de los DW tetragonales. La Figura 5.8 presenta la variación de los parámetros de red de compuestos  $\text{NaT}_{1-x}\text{D}_x(\text{WO}_4)_2$  en función del grado de sustitución (X) del dopante en la red, siendo  $T = \text{La}, \text{Gd}$  o  $\text{Y}$ , y  $D = \text{Gd}, \text{Y}$  o  $\text{Yb}$ . Esta figura se ha construido incluyendo tanto datos preexistentes en la literatura (Ref. 25, 38), como aquellos calculados mediante refinamientos por el método Rietveld de DRX para muestras en polvo, sintetizadas mediante reacción de estado sólido.

La Figura 5.8 muestra que los parámetros de red evolucionan linealmente con el grado de sustitución de dopante. Este hecho permite diseñar la composición de los sustratos a fin de que el crecimiento homoepitaxial se produzca con una pareja de materiales lámina-sustrato sin diferencia de parámetros de red. En el caso particular del dopaje con  $\text{Yb}^{3+}$  en la capa activa, se puede calcular la concentración del ión inerte en el sustrato ( $\text{Gd}$  o  $\text{Y}$ ) de tal forma que se alcance el mismo parámetro de red en la capa y el sustrato.

De los cuatro cationes inertes usados de forma extensiva en DW ( $\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$  y  $\text{Lu}$ ), se ha omitido el  $\text{Lu}$  en este estudio, debido al fundido no congruente de los cristales de  $\text{NaLuW}$ , lo cual no permite el empleo del método de Czochralski en el crecimiento de monocristales y limita la disponibilidad de sustratos.

Considerando el gráfico correspondiente a la variación del parámetro  $a$ , supóngase que se desea crecer una lámina delgada de  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$ . Existen dos posibilidades para elegir como sustrato, indicadas con una línea horizontal roja y flechas:  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  o  $\text{NaLa}_{0.84}\text{Gd}_{0.16}(\text{WO}_4)_2$ . En ambos casos, se consigue una diferencia teórica de valor cero en el parámetro  $a$  de la pareja lámina-sustrato, y además, se mantiene la transparencia del sustrato.



**Figura 5.8.** Variación de los parámetros de red **a** y **c**, en DW de sodio con fundido congruente en función del grado de sustitución de dopante. Los símbolos indican matriz pura con  $T = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ , o matriz dopada con  $D = \text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Yb}$ , para  $T, D = \text{La}$  (■),  $\text{Gd}$  (●),  $\text{Y}$  (▲) e  $\text{Yb}$  (▼).

Teniendo en cuenta las gráficas anteriores, y la discusión de los páginas anteriores, se han seleccionado para los experimentos de crecimiento en este trabajo las siguientes parejas epitaxia-sustrato.

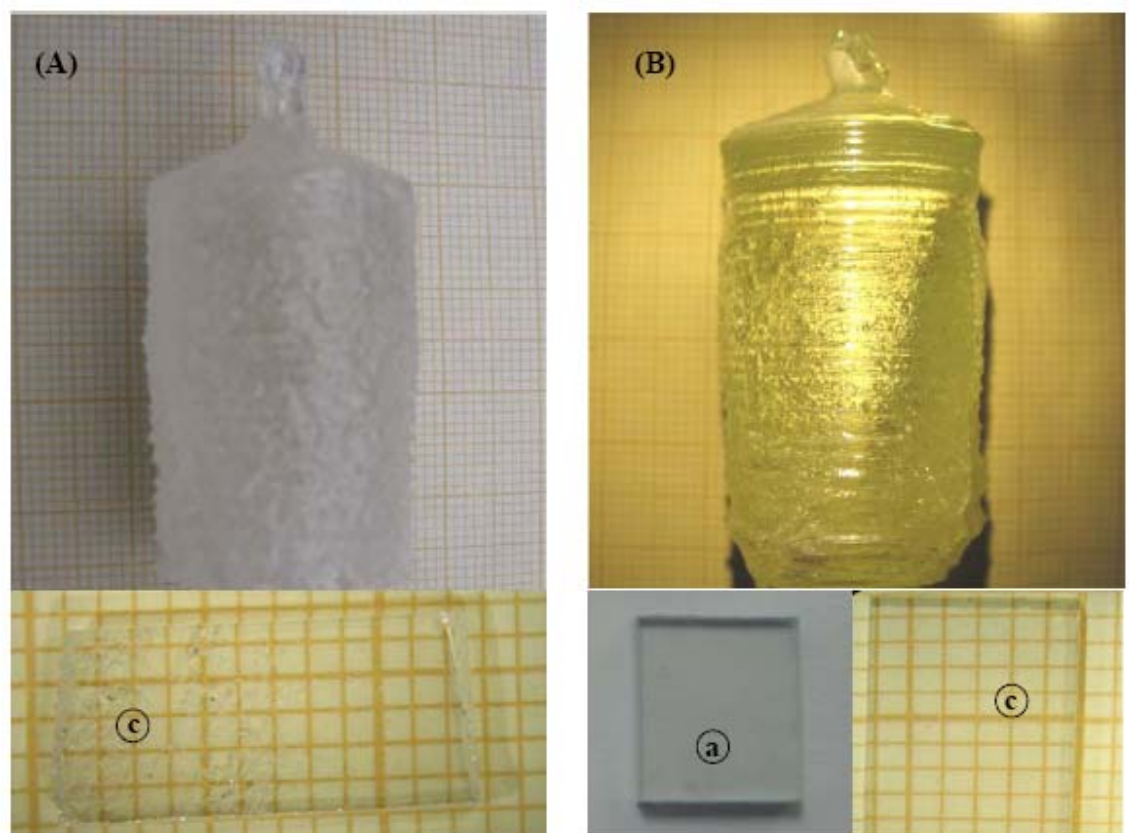
- 1.- $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustrato de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ .
- 2.- $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustrato de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ .

Los resultados obtenidos han sido muy diferentes en ambos casos, pero antes de entrar en la discusión sobre este aspecto, se describirá el crecimiento por el método de Czochralski de los sustratos con el parámetro de red ajustado.

5.2.2. PROCESO DE CRECIMIENTO POR LPE

5.2.2.A. Crecimiento de sustratos de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$

Los cristales, a partir de los cuales se prepararon los sustratos utilizados en el crecimiento epitaxial, se obtuvieron empleando el método de Czochralski, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo IV (Técnicas Experimentales) de la memoria, tanto para la síntesis del material como para su crecimiento. La Figura 5.9 muestra unas imágenes de dos cristales de composición nominal  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . Bajo la misma, se incluyen fotografías de láminas mecanizadas a partir de estos cristales. Adicionalmente, en la Tabla 5.5 se resumen las condiciones de crecimiento utilizadas.



**Figura 5.9.** Monocristales y sustratos de (A)  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  y (B)  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , empleados para el crecimiento epitaxial de láminas de DW tetragonales dopados con Yb.

Material	Germen	Flujo ( $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ )	$T_C$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$V_{\text{GIRO}}$ (rpm)	$V_{\text{TIRO}}$ (mm/h)	$V_{\text{ENFR}}$ ( $^{\circ}\text{C/h}$ )
$\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{W}$	$\text{NaLaW}(001)$	No	1227.7	10	1.8	10
$\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{W}^1$	$\text{NaGdW}(100)$	1%wt	1233.5	15	1.5	10
$\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{W}^2$	$\text{NaGdW}(100)$	1%wt	1230.5	8	1.2	7-10

**Tabla 5.5.** Parámetros utilizados en el crecimiento Czochralski de monocristales para sustratos. **Notas:** Al escribir la composición del cristal, se abrevia  $(\text{WO}_4)_2$  por W. Los números 1 y 2 indican dos experimentos de crecimiento de la misma matriz.  $T_C$  = temperatura de cristalización.  $V_{\text{GIRO}}$ ,  $V_{\text{TIRO}}$ ,  $V_{\text{ENFR}}$  son las velocidades de rotación y tiro, y la tasa de enfriamiento respectivamente.

Los cristales, y por consiguiente los sustratos obtenidos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  fueron de mejor calidad que los de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . Este hecho puede ser debido a que la diferencia de radios atómicos entre  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  (0.034 Å), es mucho menor que entre  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  (0.141 Å), por lo que la sustitución del Gd por Y afecta en menor medida a la distorsión de la red cristalina, y al resultado final en el crecimiento. En los cristales de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , se ha constatado un mejor resultado con respecto a la calidad cristalina, utilizando menor velocidad de rotación (8 rpm) y tiro (1.2 mm/h) (ver Tabla 5.5), lo cual coincide, con las conclusiones extraídas al principio del capítulo.

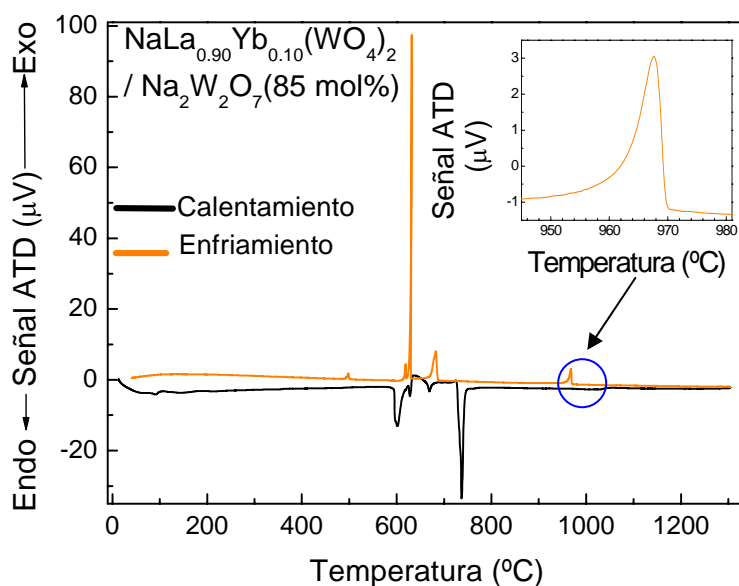
La composición de los sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  se ha medido a partir de WDFRX, obteniéndose la estequiometría  $\text{Na}_{0.937}\text{Gd}_{0.923}\text{Y}_{0.105}(\text{W}_{0.991}\text{O}_4)_2$ . Como sucedía con otros monocristales crecidos por la técnica Czochralski, se aprecian deficiencias de Na y W debido a la elevada volatilidad de estos elementos, compensadas con una mayor incorporación de Gd. Igualmente la incorporación de Y en la matriz tampoco es completa, siendo el coeficiente de segregación  $K \sim 0.88$ .

El proceso de orientación y mecanizado de los cristales resultantes sigue las pautas comentadas en el Capítulo IV. Láminas de espesor entre 1.5 y 2 mm fueron cortadas y pulidas, manteniendo el paralelismo de las caras (Figura 5.9).

### 5.2.2.B. Estudio de las propiedades de la solución $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb/Flujo}$ , con $\text{T} = \text{La, Gd}$

Para el crecimiento mediante la técnica LPE, se ha utilizado un flujo de  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , a fin de disolver el compuesto a depositar,  $\text{NaT}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{T} = \text{La, Gd}$ .

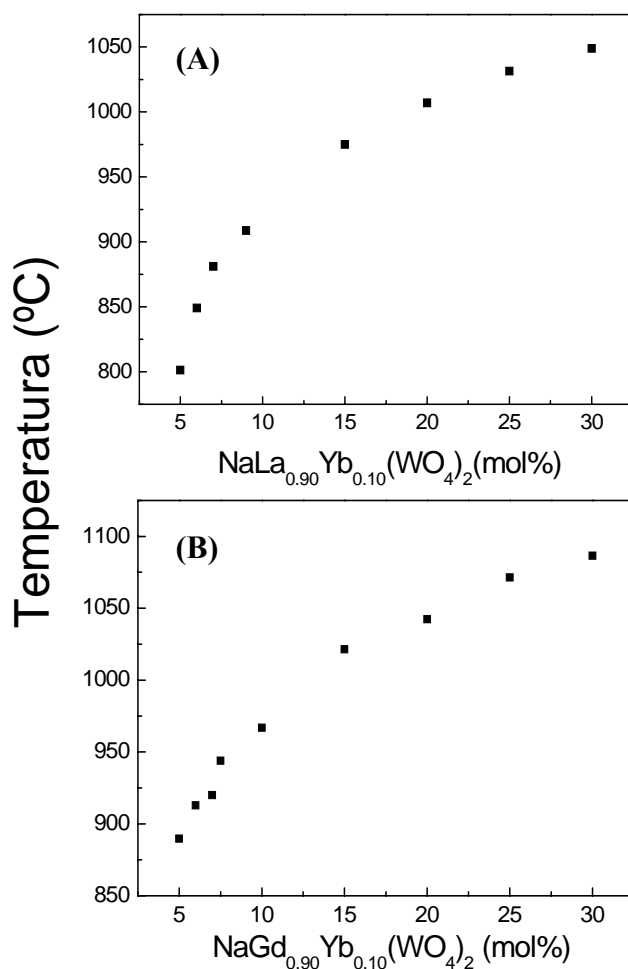
Antes de caracterizar la solución, es preciso determinar la proporción adecuada de la mezcla  $\text{NaTW:Yb/Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Para ello, se estudia la curva de solubilidad, mediante análisis térmico diferencial, con la cual se obtendrá información de la temperatura de saturación para cada relación de composición molar soluto/flujo. La Figura 5.10 muestra una curva DSC típica para la mezcla  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2/\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  en proporción molar 15/85 %.



**Figura 5.10.** Curva experimental DSC para la mezcla de  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  con  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  en proporción molar soluto/solvente de 15/85 %. La figura adjunta muestra el pico de referencia utilizado en la estimación de la temperatura de saturación.

El detalle de la Figura 5.10, muestra una sección de la rampa de enfriamiento. El cambio brusco de pendiente observado aproximadamente a 970 °C (al inicio del pico), se asocia a la formación de conglomerados cristalinos, debido a que se ha alcanzado un grado de saturación suficiente en la solución. Este valor de la temperatura se adopta como la temperatura de saturación para la proporción molar soluto solvente considerada (15/85 mol%).

Repitiendo la medida para otras proporciones soluto/flujo, se construye la curva de solubilidad del  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  en  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . De forma similar se ha determinado dicha curva para el  $\text{NaGd}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  en  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Ésta última composición del soluto es próxima a la que se ha elegido para el crecimiento LPE y se considera representativa. La Figura 5.11 presenta ambos resultados.



**Figura 5.11.** Curva de solubilidad de (A)  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  y (B)  $\text{NaGd}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  en  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

En ambas curvas pueden distinguirse dos regiones diferenciadas. Entre un 5 y 10 mol% de  $\text{Na}(\text{La}/\text{Gd})(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}$ , la curva presenta una variación rápida de la temperatura de saturación; por encima del 15 mol% de soluto la pendiente es mucho más reducida. Al elegir la relación soluto/solvente adecuada, debe evitarse la región de menor pendiente, debido a que cambios pequeños en la temperatura, dan lugar a variaciones importantes en el grado de sobresaturación de la solución y, por tanto, en la cantidad de material depositado.

Atendiendo a esta circunstancia, se ha seleccionado para la mezcla de  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2/\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , la proporción 4.83 mol% de soluto (6% en peso) frente a un 95.17 mol% de  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

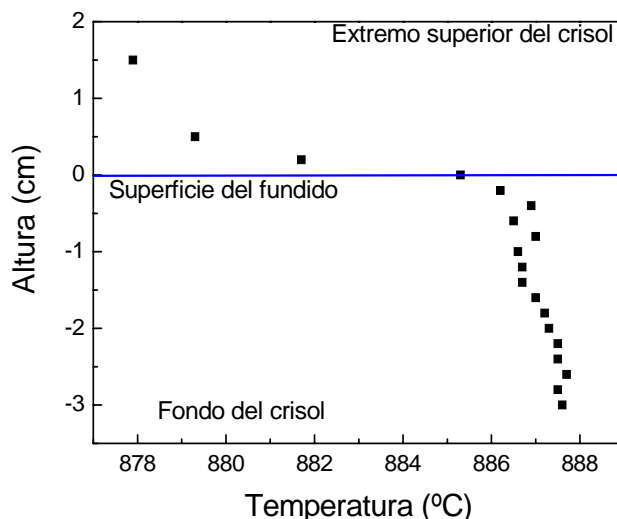
Los resultados para el  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  en  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , se esperan cualitativamente similares al del compuesto con un 10% molar de Yb, siendo las proporciones empleadas un 4.72 y un 95.28 mol% de soluto y solvente respectivamente.

Este valor de la proporción es muy similar al 5 mol% de soluto empleado por otros autores en el crecimiento de epitaxias de DW monoclinicos como el  $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$  (ver Ref. 32), e implica un ritmo de crecimiento elevado y un valor de la temperatura de saturación relativamente bajo, permitiendo además un buen control del proceso de cristalización.

### 5.2.2.C. Preparación del crecimiento

El compuesto a crecer por LPE, junto con el flujo, se sintetizan previamente según el método indicado en el Capítulo IV. A continuación, se mezclan en las proporciones determinadas anteriormente, se homogeneizan mecánicamente y se introducen en un crisol de Platino de 75 cm<sup>3</sup> de capacidad. Este crisol se coloca sobre el pedestal en el interior del horno de crecimiento.

El horno ideal para un equipo de crecimiento epitaxial por LPE, debe tener un bajo gradiente térmico axial y radial (prácticamente nulo), al menos en la región del fundido. Con ello, se garantiza un crecimiento uniforme en toda la porción de sustrato sumergida. Antes de comenzar con las pruebas de crecimiento, se necesita caracterizar el perfil térmico del horno. Para ello, y con el crisol lleno con la mezcla en el horno, se utiliza un termopar acoplado al sistema de tiro, que permite regular su posición dentro del horno. El horno se calienta a 900 °C, para fundir la mezcla en el crisol y se mide el perfil térmico, tanto dentro del fundido en el crisol, como en la región exterior al mismo. La Figura 5.12 muestra los resultados de esta medida.



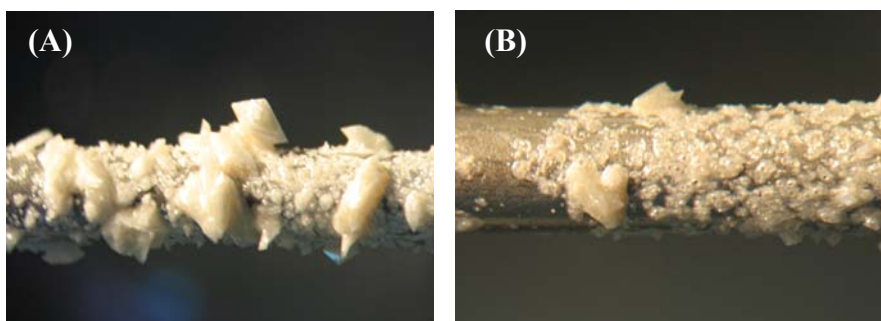
**Figura 5.12.** Perfil térmico axial del horno de crecimiento, dentro del crisol y en las cercanías de la superficie del fundido. La medida se realiza con el crisol lleno de material.

En el interior del fundido, el gradiente axial es del orden de 0.3 °C/cm, un valor adecuado para los requisitos del crecimiento LPE. En la superficie del fundido, existe un cambio brusco en la temperatura. Ello debe tenerse en cuenta, desplazando el sustrato con cuidado tanto en la inserción como en la extracción.



El siguiente paso consiste en medir en el horno de crecimiento la temperatura de saturación experimental, obtenida previamente por DSC, para los dos materiales a crecer:  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  en  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  y  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  en  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Esta tarea se realiza en distintas fases:

1.-Después de fundir la mezcla, se introduce una varilla de Platino y se mantiene dentro del fundido durante 30-40 minutos. Finalizado el tiempo, se extrae la varilla y se observa en una lupa binocular (x 70 aumentos). Cuando la solución está sobresaturada, el compuesto se deposita sobre la varilla formando microcristales, como los mostrados en la Figura 5.13.A. En función de la existencia/ausencia de estos cristales, se aumenta/disminuye la temperatura unos  $10^\circ\text{C}$ , y se repite la prueba el número de veces necesarias para que tras 30-40 minutos, se disuelvan/comiencen a crecer cristales en el Platino. Encontrada esta temperatura, se aumenta el tiempo de inmersión, que puede llegar a varias horas, y se regula la temperatura, variándola en menor cantidad ( $3\text{-}5^\circ\text{C}$ ), hasta que se acote el intervalo de cristalización con una incertidumbre de  $\pm 3^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.13.** Observación de crecimiento (A) y disolución (B) de microcristales en una varilla de Pt.

2.-La prueba anterior se complementa analizando el crecimiento o disolución de un germen del material que servirá como sustrato,  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  o  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , partiendo de la temperatura encontrada mediante el método anterior y variándola  $\pm 1^\circ\text{C}$ , junto con un aumento del tiempo de inmersión (al menos 1h), hasta que se encuentre la temperatura en la que no existe crecimiento/disolución en el sustrato. Ésa es la temperatura de saturación, a partir de la cual se plantean los experimentos de crecimiento por LPE. La precisión del método conjunto permite una determinación de  $T_{\text{SATURACIÓN}}$  con una incertidumbre de  $\pm 1^\circ\text{C}$  (ver Tabla 5.6). Conviene aclarar que las temperaturas incluidas en la Tabla 5.4 son valores de referencia suministrados por el controlador y no corresponden a temperaturas reales, como las mostradas en la Figura 5.11.

Material	Flujo	%Soluto (molar)	%Solvente (molar)	$M_{\text{TOTAL}}$ (g)	$T_{\text{SATURACIÓN}}$	
					Germen	$T_{\text{SAT}}(^{\circ}\text{C})$
$\text{NaLaW:Yb}(10\%)$	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	4.83	95.17	280	$\text{NaLaW:Y}(12\%)$	916
$\text{NaGdW:Yb}(8\%)$	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	4.72	95.28	150	$\text{NaGdW:Y}(12\%)$	921

**Tabla 5.6.** Medida de la temperatura de saturación en DW empleados en el crecimiento epitaxial. **Notas:** Se emplea la notación reducida  $\text{NaTW:D}(X\%)$  para indicar el compuesto  $\text{NaT}_{1-X}\text{D}_X(\text{WO}_4)_2$ .  $M_{\text{TOTAL}}$  = masa de la mezcla dentro del crisol.

A continuación, se coloca el sustrato en el portasustratos para, seguidamente centrarlo a la entrada del horno con respecto al crisol y al propio horno. Hecho esto, se posiciona el sustrato a una distancia de unos 5 mm por encima de la superficie del



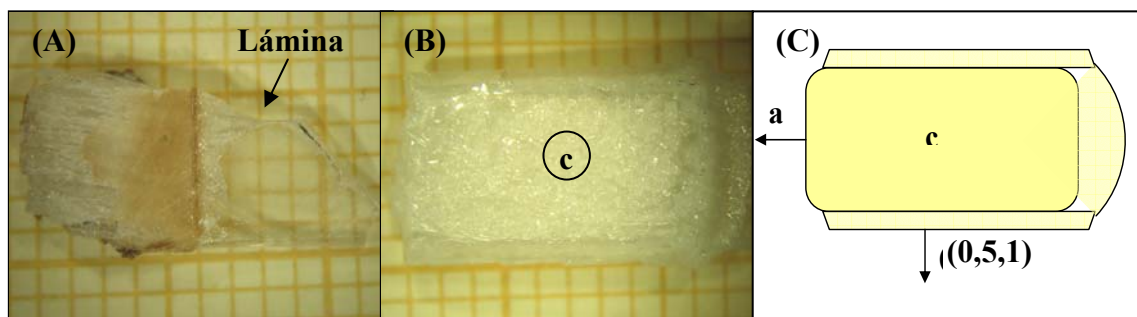
material en el crisol, y se calienta el horno a una temperatura al menos 20 °C superior a la temperatura de saturación, manteniéndola entre 2 y 4 horas, para bajarla después lentamente hasta  $T_{\text{SATURACIÓN}}$ , y estabilizar durante 1 hora más. Finalmente, se aproxima el sustrato a la superficie del fundido, y se mantiene unos 20-30 minutos en esa posición.

#### 5.2.2.D. Crecimiento de láminas delgadas de $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$ por LPE

Puesto que en los DW desordenados de Sodio, existen dos direcciones principales de interés para las aplicaciones espectroscópicas y láser, correspondientes a los ejes cristalográficos **a** y **c**, el primer paso en el crecimiento LPE, es ensayar la cristalización sobre sustratos orientados en ambas direcciones. La Figura 5.14 y la Tabla 5.7 recogen algunas de las pruebas realizadas con estos sustratos.

En un primer momento se sumergió parcialmente el sustrato siguiendo la configuración vertical, fijando la temperatura de inicio del crecimiento 5 °C por debajo de  $T_{\text{SATURACIÓN}}$ , y reduciéndola a un ritmo de 0.5 °C/h durante el crecimiento para aumentar la sobresaturación. Los experimentos duraron entre 2 y 4 h, finalizando a  $T$  entre 913 y 914 °C. Estas pruebas (1-3 en la Tabla 5.7) no fueron positivas, observándose la disolución del sustrato. Con posterioridad, se redujo la temperatura inicial del crecimiento, extendiendo el experimento hasta 910 °C. En este caso, existe crecimiento, pero desordenado, y policristalino, dañándose el sustrato (grandes fracturas internas). Por último, otros ensayos a temperaturas intermedias, entre los casos con disolución y crecimiento policristalino (ej. experimento 5), tampoco fueron positivos.

Se concluye que el rango de temperaturas de crecimiento sostenido (en caso de ser posible), es muy pequeño. Adicionalmente, y como se ha visto en las secciones anteriores, la calidad de los sustratos de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  no es muy buena, y los numerosos defectos en superficie actúan como centros de nucleación que dificultan el control en el crecimiento. Las pruebas ensayadas fueron muchas (sólo se comenta una pequeña parte), pero en todos los casos o bien no se observó crecimiento epitaxial, o la lámina formada era policristalina y el sustrato estaba tan dañado que no pudo utilizarse en aplicaciones posteriores.



**Figura 5.14.** Crecimiento LPE de  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . (A) Experimento donde se observa la disolución del sustrato. (B) y (C) Crecimiento policristalino y esquema de la orientación del conjunto lámina sustrato relativo a este experimento. **Notas:** **a** y **c** son los ejes cristalográficos de la lámina.

Durante los crecimientos, y especialmente cuando se utilizó el sustrato con corte **c**, se observó el desarrollo en el borde lateral del sustrato de una cara de aparente buena calidad (ver Figura 5.14 B y C). Esta cara se identificó como la dirección (0,5,1), decidiéndose ensayar la cristalización LPE sobre ella. Puesto que los sustratos de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  no son de buena calidad, se optó por emplear sustratos puros de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  mecanizados según esta nueva dirección.

Otra variable introducida fue el empleo de la inmersión del sustrato en posición horizontal.

Ninguno de estos cambios fue satisfactorio. Por una parte, en la inserción vertical se repiten los resultados ya observados al trabajar con sustratos de  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , bien crecimiento policristalino o disolución del sustrato. En la inserción horizontal, los daños sobre el sustrato son aún mayores, y tampoco se consiguieron epitaxias de calidad.

Finalmente, se hicieron algunos intentos con sustratos puros de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , preparados en láminas con corte en **a** o **c**, sin que mejorasen los resultados.

De esta forma, y ante la imposibilidad de progresar satisfactoriamente con este conjunto compuesto/sustrato, se decide probar la segunda alternativa, el crecimiento de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ .

Exp	Sustrato	Corte	Inserción	$T_I$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$t_C$ (h)	$V_{\text{GIRO}}$ (rpm)	Resultado
1	$\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$	<b>a</b>	Vertical	915	2	4	35	Disolución
2	$\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$	<b>a</b>	Vertical	915	2	4	20	Disolución
3	$\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$	<b>c</b>	Vertical	915	1.5	3	20	Disolución
4	$\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$	<b>c</b>	Vertical	910	1	2	20	Policristal
5	$\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$	<b>a</b>	Vertical	913	1	2	40	Disolución
6	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	<b>(0,5,1)</b>	Vertical	913	1	2	40	Disolución
7	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	<b>(0,5,1)</b>	Vertical	913	3	6	40	Policristal
8	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	<b>(0,5,1)</b>	Vertical	913	1.5	3	40	Policristal
9	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	<b>(0,5,1)</b>	Horizontal	913	1.5	3	20	Sust. dañado
10	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	<b>c</b>	Vertical	913	1.5	3	40	Policristal

**Tabla 5.7.** Parámetros empleados en el crecimiento LPE de  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2$  sobre  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  o  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . **Notas:**  $T_I$  = temperatura inicial del crecimiento.  $\Delta T$ =intervalo térmico de crecimiento.  $t_C$  = tiempo de crecimiento.  $V_{\text{GIRO}}$  = velocidad de giro.

### 5.2.2.E. Crecimiento de láminas delgadas de $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$ por LPE

Los experimentos con epitaxias de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}$ , pese a no desembocar en buenos resultados, permitieron obtener una serie de conclusiones útiles, que pudieron aplicarse en el crecimiento de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . De estas conclusiones se extraen las siguientes premisas, empleadas en los nuevos experimentos:

1.-En primer lugar, es necesario partir de sustratos de buena calidad óptica. Es crucial que la superficie esté libre de defectos y otros centros de nucleación espontánea localizada. De esta forma, se hizo un gran esfuerzo para crecer cristales de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  y preparar muestras con buena calidad.

2.-El rango de temperaturas en el que puede creerse la lámina evitando la cristalización descontrolada o la disolución del sustrato, parece ser mucho más estrecho que en los DW de Potasio, alcanzando pocos grados (1-3°). Por ello, es conveniente crecer a temperatura constante o con una rampa de enfriamiento baja ( $\ll 0.5^\circ\text{C/h}$ ).

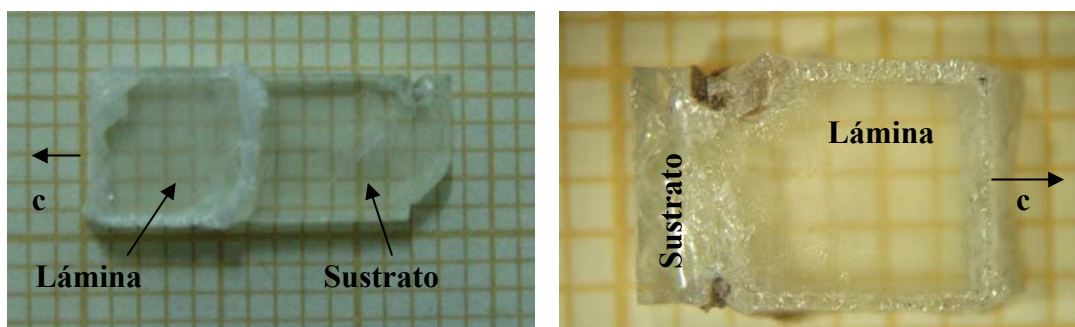
3.-El crecimiento no debe prolongarse demasiado en el tiempo, puesto que parece que aunque las primeras capas crecidas si son epitaxiales, la calidad cristalina tiende a degradarse al aumentar el espesor de la lámina. Los experimentos se limitarán a unas 2 horas de crecimiento como máximo.

4.-La aplicación de una velocidad de rotación elevada no parece ser adecuada. Siguiendo la experiencia adquirida con monocristales de DW, se emplearán velocidades de rotación próximas a 10 rpm.

5.-Se utilizará únicamente la configuración de inserción vertical del sustrato, para facilitar la eliminación de restos de flujo. En vista de esta elección se aumentarán los tiempos de inserción y extracción del sustrato para minimizar el daño térmico.

6.-Por último, en la extracción de la epitaxia, se reducirá el ritmo de enfriamiento, al menos en los primeros 100 °C, a una tasa de unos 5-7 °C/h.

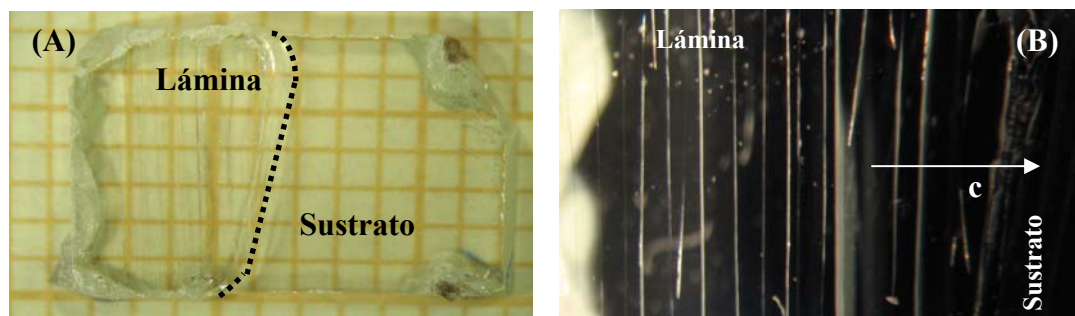
Aplicando estas premisas, comenzamos introduciendo sustratos con corte **a**. La temperatura inicial fue de unos 4-5 °C inferior a la temperatura de saturación estimada (921 °C). Después de los primeros experimentos de ajuste, las láminas crecidas presentaban un buen grado de transparencia, tal y como se muestra en la Figura 5.15. El resultado fue reproducible en los ensayos posteriores con calidad óptica similar. Además, con la excepción de la región donde se sujeta el sustrato no se aprecia daño aparente ni en el propio sustrato ni en la lámina. La Tabla 5.8 muestra un resumen de los parámetros aplicados y los resultados obtenidos en algunos de estos crecimientos.



**Figura 5.15.** Epitaxias de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecidas sobre sustratos con corte **a** de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ .

Ya que una de las aplicaciones de estas láminas es la producción de láseres de disco, la capa pulida debe pulirse, tomando como referencia las caras del sustrato que se han mantenido fuera del fundido. En primer lugar, se elimina completamente la epitaxia de una cara para, empleando ésta como referencia, pulir la epitaxia de la otra cara, con el fin de obtener una superficie plana y libre de defectos. Este proceso implica reducir el espesor de la epitaxia en unas 30  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

La observación al microscopio óptico de las láminas pulidas sobre sustrato con corte **a**, revela la existencia de fracturas dispuestas perpendicularmente al eje **c** (Figura 5.16). Su causa pueden ser las tensiones que sufre la lámina durante el enfriamiento, las cuales se magnifican en el plano **a**, debido a la anisotropía en los coeficientes de expansión térmica en las direcciones **a** y **c**, contenidas en el plano (ver Tabla 2.9).



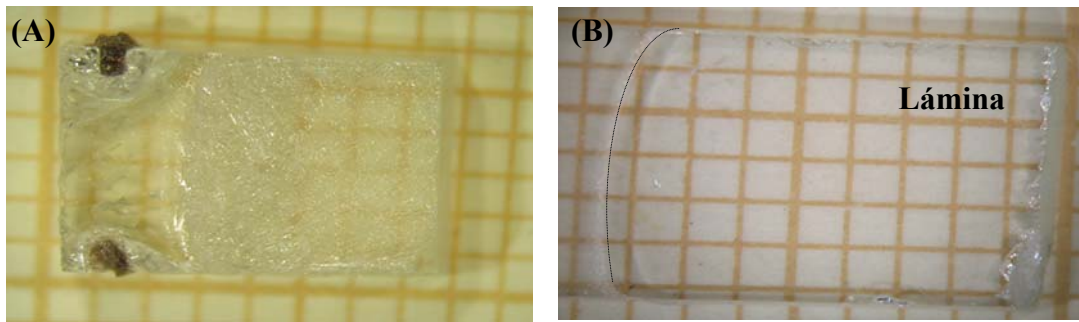
**Figura 5.16.** Fracturas en las epitaxias de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecidas sobre sustratos con corte **a**. En (A) imagen en campo claro, en (B), imagen en campo oscuro.

Por ello, y aunque la calidad cristalina de la lámina es buena, su tendencia a la fractura es un problema pensando en una aplicación láser posterior. El paso natural para solventar esta dificultad es crecer láminas sobre sustratos con corte **c**, donde los problemas de anisotropía térmica se minimizan, por contener el sustrato solo una dirección principal en el plano (dirección **a**).

Las primeras pruebas con estos sustratos revelan una tendencia a una cristalización desordenada más pronunciada que en los experimentos con sustratos con corte **a**. Aplicando la máxima temperatura ensayada en sustratos con corte **a** (917.5 °C), el crecimiento es policristalino, tras un tiempo de 1 h. En los experimentos siguientes se incrementó la temperatura de trabajo, hasta 923 °C, dilatando el crecimiento hasta 2 h.

Pese a que se mejoró la calidad cristalina, no se alcanzaron los niveles de transparencia conseguidos en sustratos **a**, observándose además indicios de disolución de la lámina, aunque en ningún caso como los producidos en los experimentos de epitaxia en  $\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . Como se ve en la Tabla 5.8, las mejores epitaxias en **c**, se han crecido en tiempos muy cortos, de unos 30 minutos.

Después de pulir las epitaxias crecidas, se descubre que la lámina posee buena calidad óptica en las primeras 10-20 micras, comenzando seguidamente la cristalización policristalina (ver Figura 5.17). Este es un resultado muy positivo, aunque implica una limitación al espesor de capa monocristalina alcanzable.



**Figura 5.17.** Epitaxia de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecida sobre sustrato de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  orientado con corte en **c**. En (A) aspecto de la lámina tras extraerla del horno, en (B) aspecto después del pulido.

En líneas generales, los experimentos de crecimiento de lámina delgada de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  han sido positivos. Existen dos problemas importantes: la tendencia a la fractura de las láminas crecidas en sustratos con corte **a**, y la limitación en el espesor monocristalino en las láminas sobre sustrato con corte **c**. Posibles soluciones para solventar el problema y nuevas vías de investigación en el crecimiento mediante LPE se discuten en el Capítulo VII.

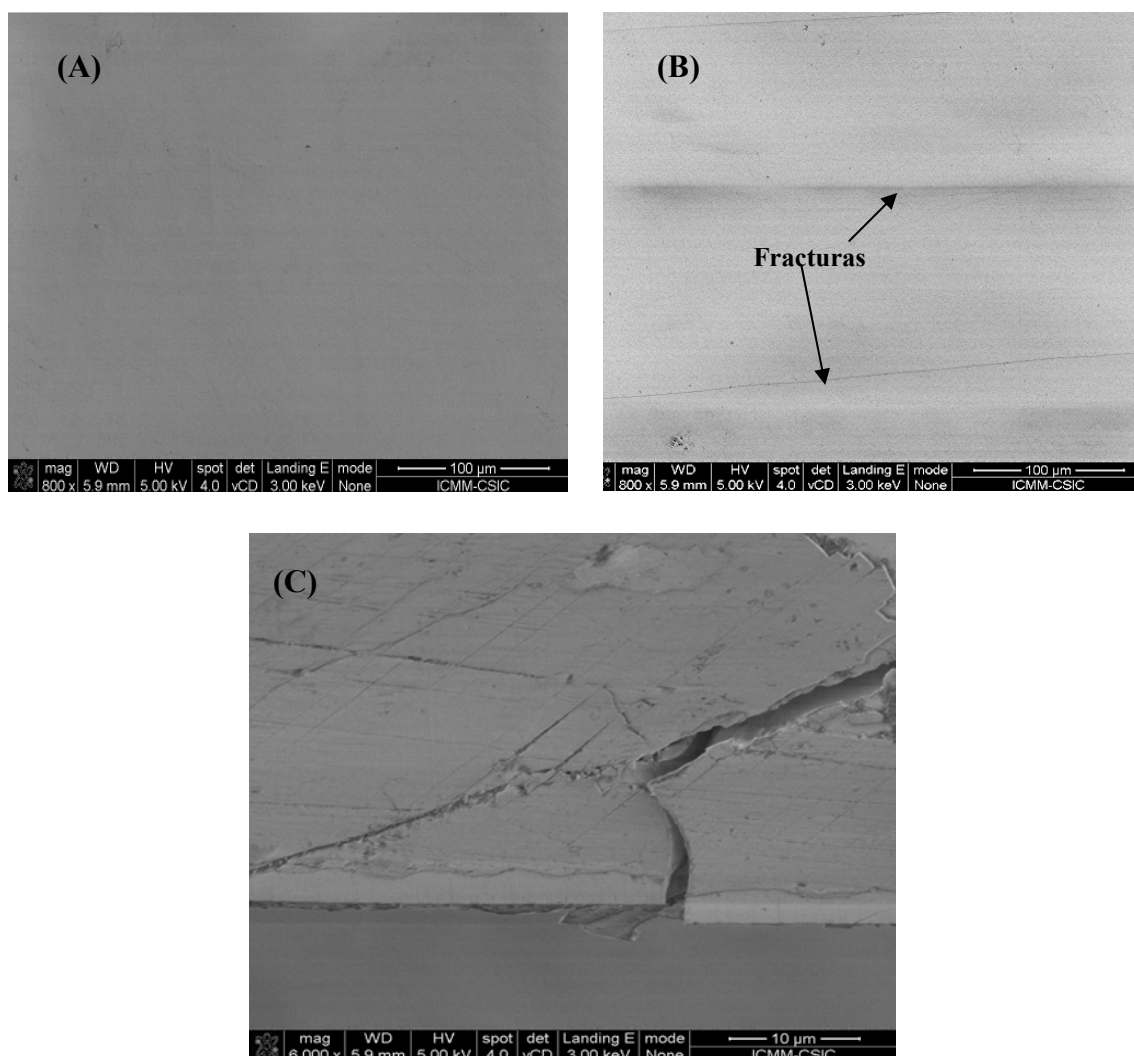
Exp	Corte	$T_1$ (°C)	$t_c$ (h)	$V_{\text{GIRO}}$ (rpm)	Resultado
1	<b>a</b>	916.8	1	10	Monocristal
2	<b>a</b>	917	1		Monocristal
3	<b>a</b>	917.5	1.5		Monocristal, fracturas visibles en lámina
4	<b>c</b>	917.5	1		Policristal
5	<b>c</b>	919.5	0.5		Policristal, mejor calidad que en Exp. 4
6	<b>c</b>	921	1		Policristal, fractura y solución del sustrato
7	<b>c</b>	924	2		Más Policristalino que en Exp. 6, grandes daños en el sustrato: fractura, solución

**Tabla 5.8.** Experimentos de LPE de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , con inserción vertical. **Notas:**  $T_1$ ,  $t_c$  y  $V_{\text{GIRO}}$  son equivalentes a los de la Tabla 5.7.

### 5.3. CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$ CRECIDAS SOBRE SUSTRATOS DE $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$

La caracterización de las propiedades físicas de las láminas epitaxiales de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}$  sobre  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Y}$ , se ha centrado en dos puntos básicos: por un lado, el estudio de la calidad superficial y el espesor de la lámina, y por otro la espectroscopia de absorción y emisión del  $\text{Yb}^{3+}$  incorporado en las epitaxias..

Inicialmente, las láminas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La visualización se ha efectuado en un rango de entre 800 y 6000 aumentos, y una tensión de aceleración de sólo 5 kV, para evitar en la medida de lo posible cargar eléctricamente la lámina. La Figura 5.18 muestra algunas de las imágenes obtenidas.



**Figura 5.18.** Imágenes SEM de las epitaxias de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . (A) Región libre de defectos; en (B) y (C) se observan las fracturas en las epitaxias sobre sustratos con corte **a**.

Las imágenes revelan la existencia de grandes regiones libres de defectos, como se ve en la Figura 5.18 A. Estas grandes áreas son mucho mayores en la lámina con corte en **c**, que en su homóloga con corte en **a**. Las imágenes en la Figura 5.18 B y C corresponden a esta última, apreciándose las fracturas en perpendicular al eje **c**,

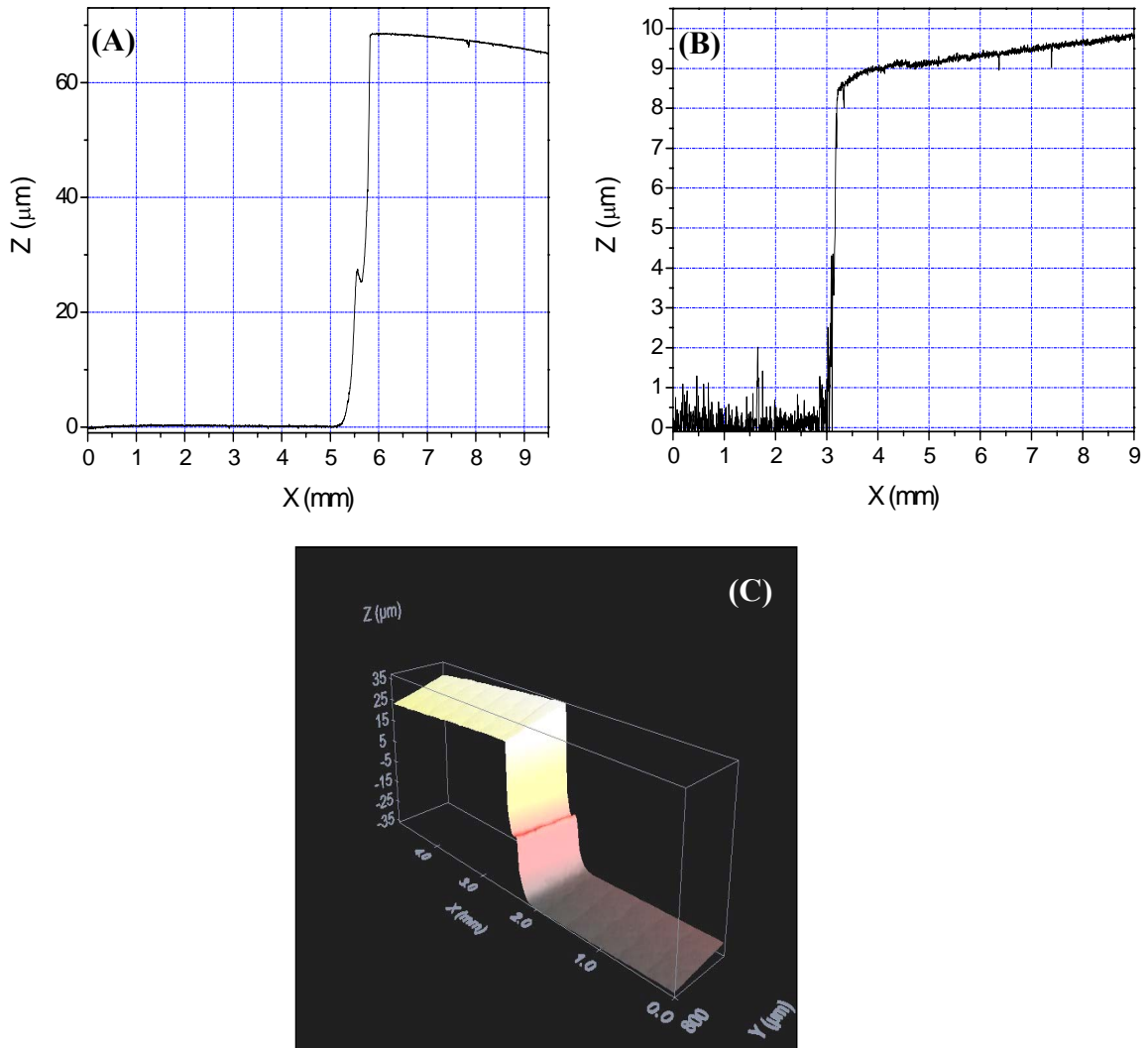


mostradas anteriormente en la Figura 5.16. De la imagen C, se deduce que las mayores grietas presentan un grosor del orden de  $1 \mu\text{m}$ .

Las fotografías del SEM muestran que, salvo por las fracturas, la calidad de las láminas es buena, y en el caso de las epitaxias sobre sustratos con corte en **c**, son susceptibles de poder usarse en aplicaciones láser, si se consiguieran los espesores de lámina adecuados.

Adicionalmente, y empleando la sonda disponible en el SEM, se intentó medir la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  en las láminas, mediante la técnica EDAX. El resultado no fue satisfactorio, debido a la imposibilidad de detectar la señal del  $\text{Yb}^{3+}$  a causa de su baja concentración en la lámina. Volveremos sobre este tema al analizar la espectroscopia del  $\text{Yb}^{3+}$  en las epitaxias.

El segundo objetivo en la caracterización de las epitaxias fue estimar su espesor, nivel de planitud y paralelismo. La Figura 5.19 muestra los perfiles en la zona central de las láminas crecidas sobre sustratos con corte **a** y **c**. Bajo estas gráficas se ha incluido un diagrama topográfico de la epitaxia en **a**, obtenido a partir de la medida del perfil a distancias diferentes del centro de la muestra.



**Figura 5.19.** Perfiles de una lámina de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecida sobre un sustrato de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  con corte **a** (A) y corte **c** (B). En (C) se muestra un diagrama topográfico de la epitaxia crecida sobre el sustrato con corte en **a**.

En ambos casos, la superficie pulida de la epitaxia presenta una planitud con una desviación inferior a  $1 \mu\text{m}/\text{mm}$ , y es aceptablemente paralela a la superficie del sustrato que no fue introducida en el fundido durante el crecimiento. Estas desviaciones de la planitud y el paralelismo se producen durante el mecanizado de la epitaxia, observándose una orientación más precisa con respecto a la dirección X que en la dirección Y (ver diagrama topográfico en la Figura 5.19.C). Comparando sobre este aspecto las láminas crecidas sobre sustratos con corte **a** y **c**, se aprecia una mayor pérdida de la planitud en la epitaxia en **c**, debido presumiblemente al mayor tiempo de pulido requerido para eliminar los defectos superficiales.

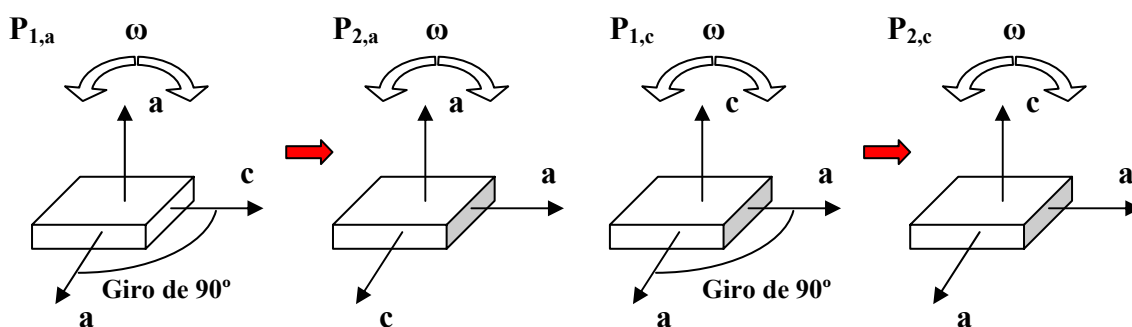
El final de la epitaxia se evidencia mediante un escalón abrupto cuya altura en el eje Z proporciona una estimación del espesor de la lámina tras el pulido. La lámina obtenida sobre un sustrato con corte **a**, posee un espesor de  $70 \pm 10 \mu\text{m}$ ; en el caso de la epitaxia sobre sustrato con corte **c**, este valor es mucho más pequeño y asciende a  $9.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ . Puesto que el proceso de pulido se detuvo tan pronto como se observó una buena calidad óptica de la superficie de la lámina, puede concluirse que estos espesores son las dimensiones donde el crecimiento se produce de manera epitaxial.

La calidad cristalina de las láminas se ha analizado medidas de difracción de rayos X utilizando la técnica de “rocking-curve”, según el procedimiento descrito en la sección 4.2 del capítulo de Técnicas Experimentales.

En las medidas que se han realizado para las láminas de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustrato de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , se han analizado los máximos de difracción correspondientes a las reflexiones 200 y 004, situados respectivamente en  $2\theta = 34.08^\circ$  y  $31.40^\circ$ . El pico 200 permite analizar la textura de láminas con orientación (100), crecidas sobre sustratos con corte **a**; por su parte, el pico 004, se emplea en el estudio de la textura de láminas crecidas sobre sustratos con corte **c**.

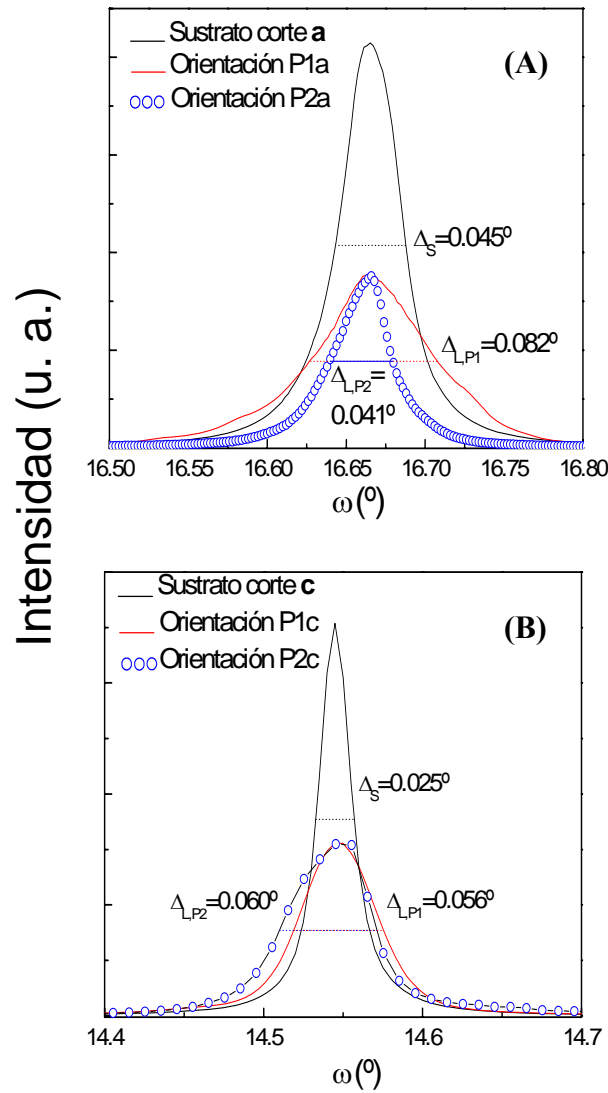
En la sección 5.3.2.E de este capítulo se ha comentado la aparición de fracturas perpendiculares al eje **c** en las láminas crecidas sobre sustratos con corte **a**, como resultado de las diferencias de dilatación en las direcciones **a** y **c** durante el enfriamiento de las láminas finalizado el crecimiento. Este hecho puede ser indicativo de una textura diferente a lo largo de las direcciones **a** y **c** para las citadas láminas.

Para comprobarlo, se ha medido la “rocking-curve” de las láminas en dos posiciones diferentes, P1 y P2, diferenciadas por el giro de  $90^\circ$  en el plano del sustrato (ver Figura 5.20).



**Figura 5.20.** Configuraciones empleadas para la medida de la “rocking-curve”.  $P_{I,J}$  indica posición I ( $I = 1, 2$ ) de la lámina crecida sobre sustrato con corte **J** ( $J = a, c$ ).

La Figura 5.21 muestra el resultado de la medida de la “rocking-curve” para las láminas crecidas sobre sustratos con corte **a** y **c**, partiendo de las consideraciones ya indicadas.



**Figura 5.21.** Medida de la “rocking-curve” en láminas de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecidas sobre sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  con corte **a** (A) y **c** (B). La anchura de las curvas se ha calculado a mitad de altura.

Los resultados de la medida en la lámina y el sustrato sobre el que se ha crecido son diferentes en función de la orientación del sustrato. En la epitaxia crecida sobre sustrato con corte **c**, las anchuras del sustrato y la lámina están en proporción 1:2, y no se aprecian diferencias significativas en la epitaxia al girarla  $90^{\circ}$ , lo cual es razonable ya que el plano de crecimiento sólo contiene la dirección **a**, pudiendo preverse un crecimiento aproximadamente uniforme en cualquier dirección del plano. En el crecimiento sobre sustrato con corte **a**, la proporción de anchuras se mantiene como 1:2 cuando el plano de la oscilación  $\omega$  contiene al eje **c**; sin embargo, las anchuras de lámina y sustrato son similares cuando el plano de la oscilación  $\omega$  contiene al eje **a**. Esto muestra cambios en la textura de la lámina a lo largo de las direcciones principales **a** y **c**, inducidos presumiblemente durante el enfriamiento de la lámina tras el crecimiento, debido a la anisotropía del coeficiente de dilatación térmica. Estas observaciones indican



que las láminas crecidas sobre sustrato con corte **c**, poseen mejor calidad cristalina que aquellas obtenidas a partir de sustratos con corte **a**. En estas últimas epitaxias, la anisotropía observada en las gráficas de la “rocking-curve” puede asociarse a las fracturas producidas en la lámina durante el enfriamiento.

La medida de la “rocking-curve” permite concluir que la cristalización de las láminas no ha sido perfectamente epitaxial; no obstante, el valor de la anchura del espectro de DRX obtenido está dentro del margen de los resultados en otros experimentos con monocristales de DW. Así, Perets y su grupo reportan unos valores de entre 0.025 y 0.050° para monocristales de NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, los cuales ascienden hasta 1° en monocristales dopados con Neodimio.

Finalmente, el último bloque relativo a la caracterización de las láminas crecidas por LPE comprende el análisis espectroscópico a temperatura ambiente de la absorción óptica, la fotoluminiscencia y la vida media del Yb<sup>3+</sup>.

Debido al bajo espesor de la lámina (~10 -70 μm en función del tipo de lámina) y a que el nivel de dopaje de Yb<sup>3+</sup> (8 mol% en el fundido) no es muy elevado, existen grandes dificultades para medir la absorción a 300 K. No obstante, seleccionando la epitaxia de mayor espesor crecida sobre sustrato **a**, ha sido posible cuantificar la absorción óptica para la única transición del Yb<sup>3+</sup>, <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>.

La Figura 5.22 presenta los resultados de la absorción óptica polarizada después de promediar la medida de 10 espectros en cada orientación. Se ha incluido la sección eficaz de absorción del Yb<sup>3+</sup> en el monocristal de NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> como comparación.

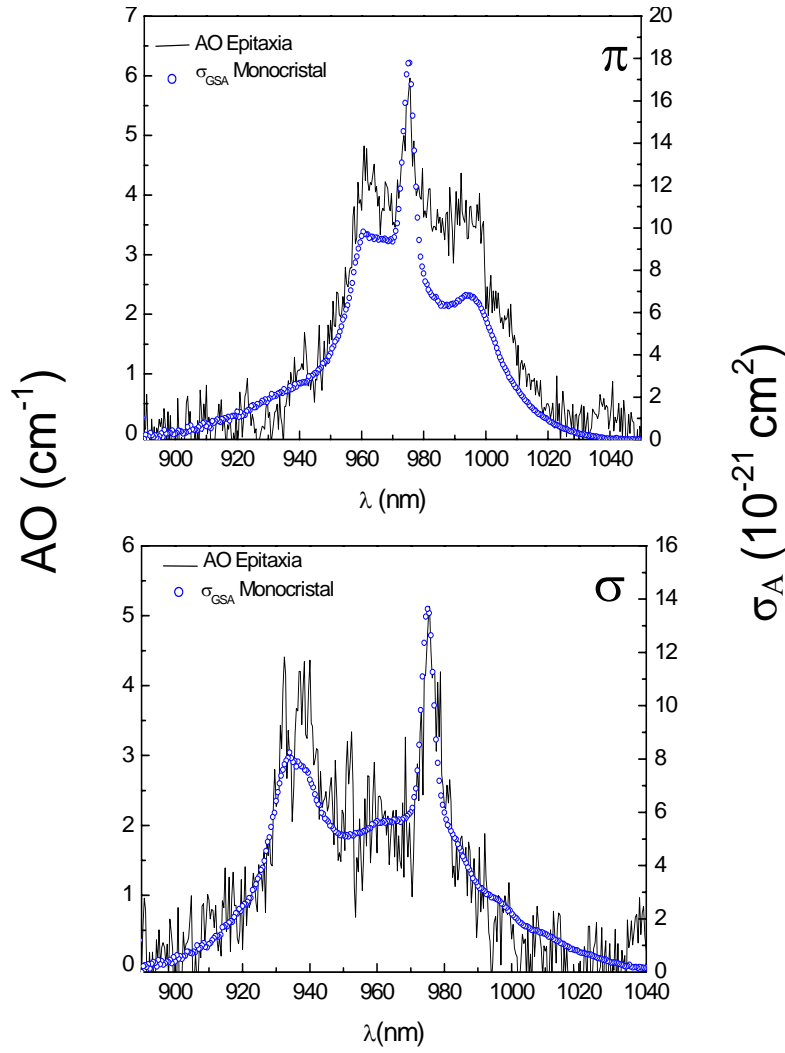
Pese a que el nivel de ruido es alto, la señal es suficiente para distinguir en ambas polarizaciones las características principales del Yb<sup>3+</sup> en DW. Los picos situados en 975, 961 y 938 nm corresponden a las transiciones <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>(n'), con n' = 0, 1, 2 respectivamente. El hombro observado en polarización π en torno a 995 nm es un pico térmico característico en los dobles wolfratos tetragonales con Yb<sup>3+</sup>.

La lámina muestra un alto grado de cristalinidad, como se prueba con la anisotropía de los espectros de AO, al igual que sucede con las medidas en monocristales en volumen.

La concentración de Iterbio en la epitaxia, [Yb] puede calcularse utilizando los espectros de AO a 300 K. Tomando como referencia el espectro de AO en polarización π, se emplean los datos de la sección eficaz de absorción integrada, σ<sub>A,π</sub> en el monocristal en volumen, obtenida de las Ref. 39,40 (σ<sub>A,π</sub> = 5.64 x 10<sup>-26</sup> cm<sup>3</sup>). A partir de estos resultados, se obtiene un valor para la concentración de Iterbio en la lámina de [Yb] = 4.20 x 10<sup>20</sup> at/cm<sup>3</sup>.

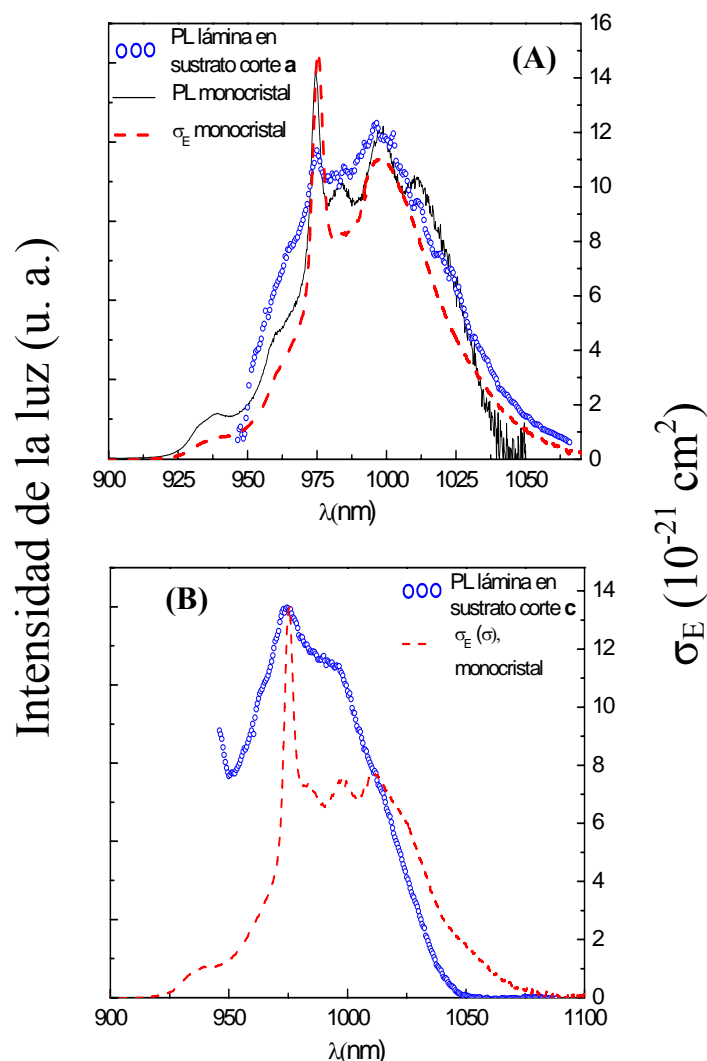
Teniendo en cuenta el volumen de la celda unidad del NaGd<sub>0.92</sub>Yb<sub>0.08</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> recogido en la referencia 39 (311.663 Å<sup>3</sup>), y considerando 2 unidades moleculares por celda unidad, esta concentración equivale a un 6.5 % molar. En la misma referencia, puede consultarse que el coeficiente de segregación del Yb<sup>3+</sup> en NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> asciende a 0.8 en monocristales crecidos por el método Czochralski. De esta forma, un 8 mol% de Yb<sup>3+</sup> en el fundido es equivalente a un 6.4 mol% en el monocristal, lo que implica que el coeficiente de segregación del Iterbio en las epitaxias LPE y en monocristales Czochralski es similar.

Este mismo proceso puede repetirse con la AO en polarización σ. Los resultados obtenidos son: [Yb] = 3.53 x 10<sup>20</sup> at/cm<sup>3</sup> y aproximadamente un 5.5 mol%. En las medidas con esta polarización, el nivel de ruido es mucho mayor que con la polarización π, lo que dificulta la medida y repercute en la precisión del cálculo. Por ello, se consideran más significativos los resultados con la polarización π.



**Figura 5.22.** Absorción Óptica (AO) polarizada a 300 K de  $\text{Yb}^{3+}$  (transición  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ) en una epitaxia de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecida sobre sustrato de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Yb}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  con corte **a** y espesor de  $70 \mu\text{m}$ . Los puntos indican la sección eficaz de absorción ( $\sigma_A$ ) a 300 K de  $\text{Yb}^{3+}$  en monocristales de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ .

La fotoluminiscencia (PL) a 300 K de las láminas crecidas sobre sustratos con corte **a** y **c**, se ha obtenido excitando la muestra a  $\lambda = 940 \text{ nm}$  con un láser MOPO, y siguiendo la metodología descrita en la sección 4.8.2. Las rendijas del monocromador se han fijado en 0.15 en la entrada y la salida, y las medidas se han realizado sin selección de la polarización. Los resultados recogidos en la Figura 5.23, incluyen por un lado la PL de la lámina crecida sobre sustrato con corte **a**, comparada con la PL y la sección eficaz de emisión ( $\sigma_E$ ) del monocristal de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}$ , promediadas como  $(2\sigma + \pi)/3$ ; de otra parte, se ha representado la PL de la epitaxia sobre sustrato con corte **c**, junto a la sección eficaz de emisión del monocristal en polarización  $\sigma$ .

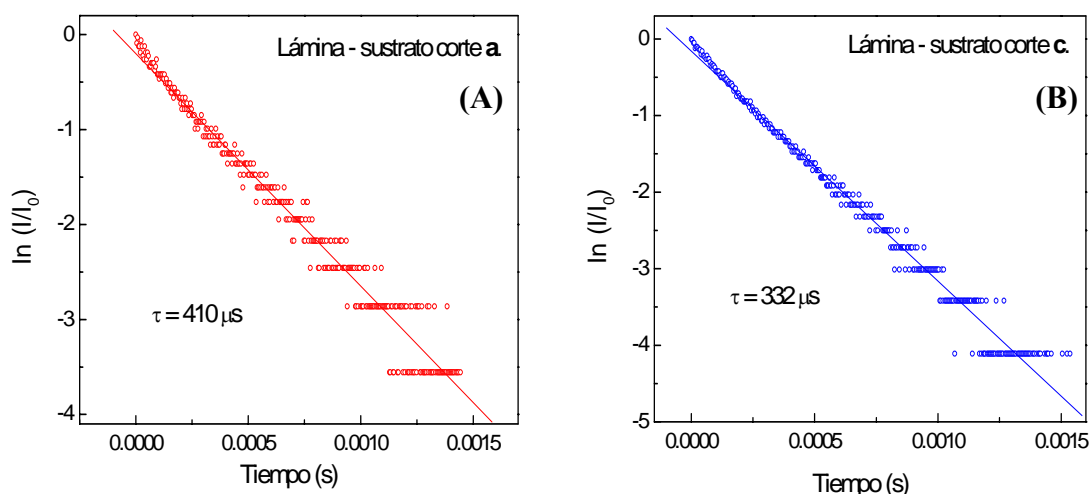


**Figura 5.23.** Fotoluminiscencia no polarizada a 300K de  $\text{Yb}^{3+}$  (transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ) en epitaxias de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustrato de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ , con corte en **a** y **c**. En **(A)**, PL de la lámina sobre sustrato con corte **a**, comparada con la PL y la sección eficaz de emisión promediadas como  $(2\sigma + \pi)/3$  de un monocristal de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}$ ; en **(B)**, PL de la lámina sobre sustrato con corte **c**, comparada con la sección eficaz de emisión en polarización  $\sigma$  del  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{:Yb}$ .

A primera vista, es más complicado distinguir los picos característicos de la PL del  $\text{Yb}^{3+}$  en la matriz. Los picos que se observan, los dos principales en 975 y 998 nm, corresponden a las transiciones  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}(n')$ , con  $n'=1$  y 0, están menos resueltos que en el monocristal en volumen. Esto puede ser debido a dos motivos. Por un lado, a la pérdida de cristalinidad evidenciada en las medidas de “rocking-curve”, y por otro al hecho de que exista cierta reabsorción de la emisión, lo que induce una disminución de la intensidad de las bandas en 975 y 998 nm.

Este último efecto es ciertamente posible para el nivel de dopaje estimado para la lámina ( $\sim 6.5$  mol%), y es más notable en el caso de la epitaxia sobre sustratos con corte **a** debido a su mayor espesor.

Adicionalmente, se ha medido la vida media en la desexcitación del nivel  $^2F_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$  en las dos epitaxias, excitando a  $\lambda = 940 \text{ nm}$  y analizando la emisión en  $\lambda = 1010 \text{ nm}$ . (ver Figura 5.24). Las vidas medias para las epitaxias sobre sustrato con corte **a** y **c** ascienden a  $\tau = 410 \mu\text{s}$  y  $332 \mu\text{s}$  respectivamente



**Figura 5.24.** Cinética de desexcitación de la luminiscencia en láminas de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecidas sobre sustratos de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  con corte **a** (A) y **c** (B).

Pese a que existe cierta dispersión en las medidas, el ajuste de los resultados experimentales mediante un modelo de exponencial simple, es acertado para explicar la desexcitación del nivel  $^2F_{5/2}$  del  $\text{Yb}^{3+}$  en las láminas. La vida media radiativa del  $\text{Yb}^{3+}$  en monocristales de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  se ha calculado como  $397 \mu\text{s}$  a partir de un modelo semiempírico que toma como base la absorción óptica del  $\text{Yb}^{3+}$  en el cristal.<sup>14,41</sup> Los autores de estos trabajos recalcan que este valor debe ser tratado como una estimación debido a las limitaciones del modelo, tales como los efectos de la reabsorción de la radiación emitida por la muestra. Mediante medidas experimentales, aplicando el método del “pinhole” para minimizar la influencia de la reabsorción, se obtuvo un valor de  $320 \mu\text{s}$ , en general, poco sensible a la concentración de Yb.

La comparación de estos resultados con los obtenidos en nuestras láminas epitaxiales muestran que la lámina sobre sustrato con corte **a** y espesor  $70 \mu\text{m}$  presenta probablemente reabsorción de la emisión fotoluminiscente, en relación a la lámina crecida sobre sustrato con corte **c**, que posee un espesor considerablemente menor.

## 5.4. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu, C. Tu. "Optical spectra of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ". *Optical Materials* 29(7), 849-853, 2007.
- <sup>2</sup> M. Rico, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo. "Measurement and crystal-field analysis of  $\text{Er}^{3+}$  energy levels in crystals of  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  with local disorder". *Chemical Physics* 279(2-3), 73-86, 2002.
- <sup>3</sup> V. Volkov, C. Zaldo. "Czochralski pulling of scheelite-type  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Crystal Growth* 206(1-2), 60-64, 1999.
- <sup>4</sup> A. García-Cortés. "Volframatos y molibdatos desordenados para medios láser de femtosegundos". *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Junio de 2008*.
- <sup>5</sup> M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo. "Growth and spectroscopic investigation of ytterbium-doped  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Crystal Growth* 275(1-2), e819-e825, 2005.
- <sup>6</sup> K. A. Subbotin, E. V. Zharikov, V. A. Smirnov. "Yb- and Er- doped single crystals of double tungstates  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , and  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  as active media for lasers operating in the 1.0 and 1.5  $\mu\text{m}$  ranges". *Optics and Spectroscopy* 92(4), 601-608, 2002.
- <sup>7</sup> Y. Wang, C. Tu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, X. Lu, B. Wu. "Growth of large-size  $\text{Nd}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  crystal and its spectral properties". *Journal of Crystal Growth* 285(1-2), 123-129, 2005.
- <sup>8</sup> C. D. Brandley. "Czochralski growth of oxides". *Journal of Crystal Growth* 264, 593-604, 2004.
- <sup>9</sup> S. Enger, B. Basu, M. Breuer, F. Durst. "Numerical study of three-dimensional mixed convection due to buoyancy and centrifugal force in an oxide melt for Czochralski growth". *Journal of Crystal Growth* 219(1-2), 144-164, 2000.
- <sup>10</sup> B. Basu, S. Enger, M. Breuer, F. Durst. "Effect of crystal rotation on the three-dimensional mixed convection in the oxide melt for Czochralski growth". *Journal of Crystal Growth* 230(1-2), 148-154, 2001.
- <sup>11</sup> S. Kobayahi, S. Miyahara, T. Fujiwara, T. Kubo, H. Fujiwara. "Turbulent heat transfer through melt in Silicon Czochralski growth". *Journal of Crystal Growth* 109(1-4), 149-154, 1991.
- <sup>12</sup> T. A. Kinney, R. A. Brown. "Application of turbulence modeling to the integrated hydrodynamic thermal – capillary model of Czochralski crystal growth of Silicon". *Journal of Crystal Growth* 132(3-4), 551-574, 1993.
- <sup>13</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner, V. Petrov. "Spectroscopy and lasing of Yb-doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ : tunable and femtosecond mode-locked laser operation". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(9), 758-764, 2007.
- <sup>14</sup> Yu. K. Voron'ko, E. V. Zharikov, D. A. Lis, A. A. Sobol, K. A. Subbotin, S. N. Ushakov, V. E. Shukshin, S. Dröge. "Growth and luminescent properties of  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$  crystals". *Inorganic Materials* 39(12), 1308-1314, 2003. Traducido de: *Neorganicheskie Materialy* 39(12), 1509-1516, 2003.
- <sup>15</sup> S. Perets, M. Tseitlin, R. Z. Schneck, D. Mogilyanski, G. Kimmel, Z. Burshtein. "Sodium gadolinium tungstate  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ : growth, crystallography and some physical properties". *Journal of Crystal Growth* 305(1), 257-264, 2007.
- <sup>16</sup> Z. X. Cheng, S. J. Zhang, F. Song, H. C. Guo, J. R. Han, H. C. Chen. "Optical spectroscopy of Yb/Er codoped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  crystal". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63(11), 2011-2017, 2002.
- <sup>17</sup> Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, C. Jia, Z. You, Z. Li, Z. Zhou, Y. Wang. "Thermal and optical properties of  $\text{Tm}^{3+}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  crystal". *Applied Physics B* 86(3), 529-535, 2007.
- <sup>18</sup> V. V. Voronkov. "The mechanism of swirl defects formation in silicon". *Journal of Crystal Growth* 59(3), 625-643, 1982.
- <sup>19</sup> F. A. Bolschikov, G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis, Yu. M. Papin, A. V. Popov, P. A. Ryabochkina, V. B. Rybakov, V. G. Senin, V. A. Smirnov, K. A. Subbotin, Yu. K. Voron'ko, V. V. Voronov, E. V. Zharikov. "Growth, refined structural and spectroscopic characteristic of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Crystal Growth* 311(17), 4171-4178, 2009.
- <sup>20</sup> R. C. T. Slade, B. C. West, G. P. Hall. "Chemical and electrochemical mixed alkali metal insertion chemistry of the hexagonal tungsten trioxide framework". *Solid State Ionics* 32-33(1), 154-161, 1989.
- <sup>21</sup> G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis, K. A. Subbotin, V. B. Rybakov, E. V. Zharikov. "Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals  $\text{Er, Ce}:\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Yb}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Journal of Crystal Growth* 275(1-2), e1835-e1842, 2005.
- <sup>22</sup> T. Fukuda, Y. Okano, N. Kodama, F. Yamada, S. Hara, D. H. Yoon. "Growth of bubble-free Ti-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  single crystal by the Czochralski method". *Crystal Research and Technology* 30(2), 185-188, 2006.
- <sup>23</sup> Z. Wang, X. Li, Q. Wei, X. Long. "Spectral properties of  $\text{Tm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal". *Materials Research Bulletin* 43(11), 2961-2965, 2008.

- <sup>24</sup> A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo. "Continuous-wave tunable and femtosecond mode-locked laser operation of Yb:NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Journal of the Optical Society of America B* 25(8), 1341-1349, 2008.
- <sup>25</sup> E. Ya. Rode, V. N. Karpov, M. M. Ivanova. "Influence of the Rare-earth Ion on the phase formed in the Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – R<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> systems. (where R is a rare-earth element)". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 16(6), 905-908, 1971.
- <sup>26</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle. "Tunable continuous wave and femtosecond mode-locked Yb<sup>3+</sup> laser operation in NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Journal of Applied Physics* 101(6), 063110\_1-7, 2007.
- <sup>27</sup> B. Ferrand, B. Chambaz, M. Couchaud. "Liquid phase epitaxy: a versatile technique for the development of miniature optical components in single crystal dielectric media". *Optical Materials* 11(2-3), 101-114, 1999.
- <sup>28</sup> C. Stewen, K. Contag, M. Larionov, A. Giesen, H. Hügel. "A 1-KW CW thin disc laser". *IEEE Journal of Selected Topics on Quantum Electronics* 6(4), 650-657, 2000.
- <sup>29</sup> A. Aznar, D. Ehrentaut, Y. E. Romanyuk, R. Solé, M. Aguiló, P. Gerner, H. U. Güdel, M. Pollnau. *Fifth Internacional Conference on f-elements Geneva(Switzerland), Abstract Book, pag. 111, artículo PC-42, 2003.*
- <sup>30</sup> A. Aznar, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, R. Grunwald, V. Petrov. "Growth, optical characterization, and laser operation of epitaxial Yb:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composites with monoclinic structure". *Applied Physics Letters* 85(19), 4313-4315, 2004.
- <sup>31</sup> Y. E. Romanyuk, I. Utke, D. Ehrentaut, V. Apostolopoulos, M. Pollnau, S. García-Revilla, R. Valiente. "Low-temperature liquid-phase epitaxy and optical waveguiding of rare-earth-ion-doped KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thin layers". *Journal of Crystal Growth* 269, 377-384, 2004.
- <sup>32</sup> A. Aznar, O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz. "Liquid Phase Epitaxy Crystal Growth of Monoclinic KLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Layers". *Crystal Growth & Design* 6(8), 1781-1787, 2006.
- <sup>33</sup> O. Silvestre, M. C. Pujol, R. Solé, W. Bolaños, J. J. Carvajal, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz. "Ln<sup>3+</sup>:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> epitaxial layers: Crystal growth and physical characterization". *Materials Science & Engineering B* 146, 59-65, 2008.
- <sup>34</sup> U. Griebner, J. Liu, S. Rivier, A. Aznar, R. Grunwald, R. M. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, V. Petrov. "Laser Operation of Epitaxially Grown Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Composites with Monoclinic Crystalline Structure". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 41(3), 408-414, 2005.
- <sup>35</sup> S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner, A. Aznar, O. Silvestre, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, M. Zorn, M. Weyers. "Mode-locked laser operation of epitaxially grown Yb:KLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> composites". *Optics Letters* 30(18), 2484-2486, 2005.
- <sup>36</sup> Y. E. Romanyuk, C. N. Borca, M. Pollnau, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner. "Yb-doped KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> planar waveguide laser". *Optics Letters* 31(1), 53-55, 2006.
- <sup>37</sup> S. Rivier, X. Mateos, V. Petrov, U. Griebner, Y. E. Romanyuk, C. N. Borca, F. Gardillou, M. Pollnau. "Tm:KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> waveguide laser". *Optics Express* 15(9), 5885-5892, 2007.
- <sup>38</sup> X. Han, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Zaldo, C. Cascales. "Structural and thermal properties of tetragonal double tungstate crystals intended for ytterbium laser composites". *Chemistry of Materials* 19(12), 3002-3010, 2007.
- <sup>39</sup> M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Cascales, C. Zaldo. "Tunable laser operation of ytterbium in disordered single crystals of Yb:NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Optics Express* 12(22), 5362-5367, 2004.
- <sup>40</sup> C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov. "Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>". *Physical Review B* 74(17), 174114\_1-15, 2006.
- <sup>41</sup> Yu. K. Voron'ko, E. V. Zharikov, D. A. Lis, A. A. Sobol, K. A. Subbotin, S. N. Ushakov, V. E. Shukshin. "Spectroscopic investigations of NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and NaLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> single crystals, doped by Yb<sup>3+</sup> ions". *Proceedings of SPIE* 5478, 60-68, 2004.

# CAPÍTULO VI

## ESPECTROSCOPIA DEL $\text{Tm}^{3+}$ Y $\text{Ho}^{3+}$ EN DOBLES WOLFRAMATOS DE SODIO

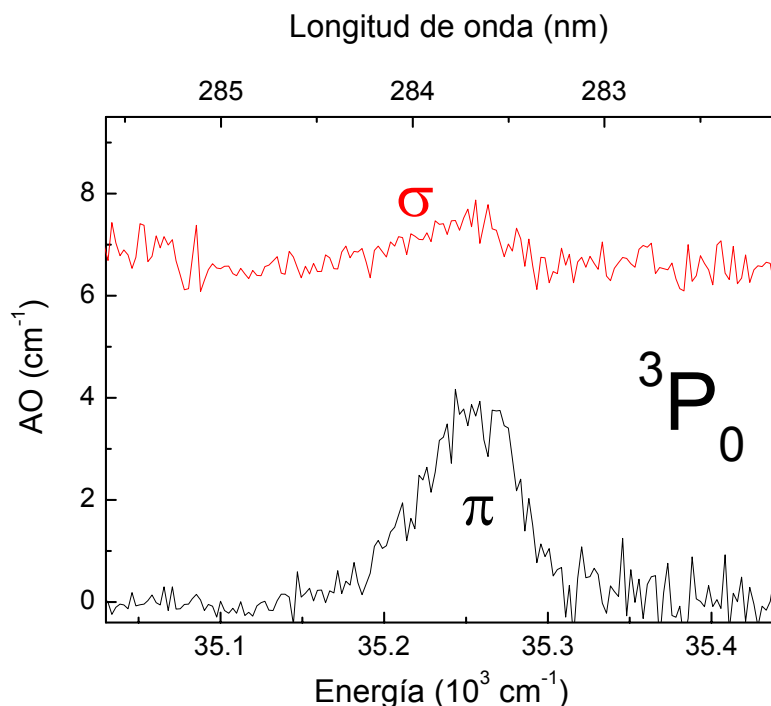




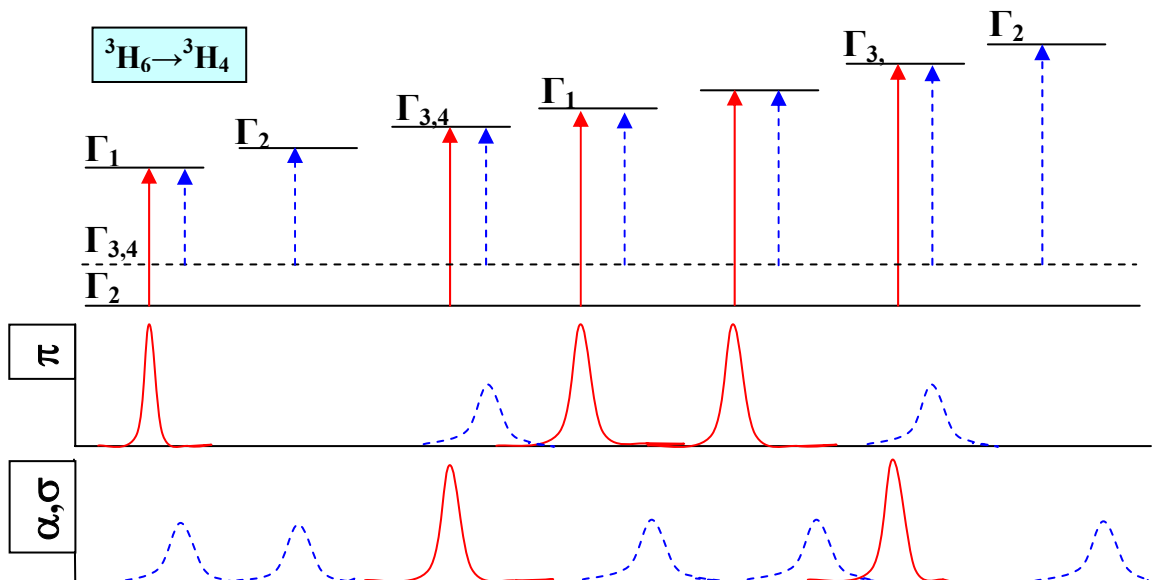
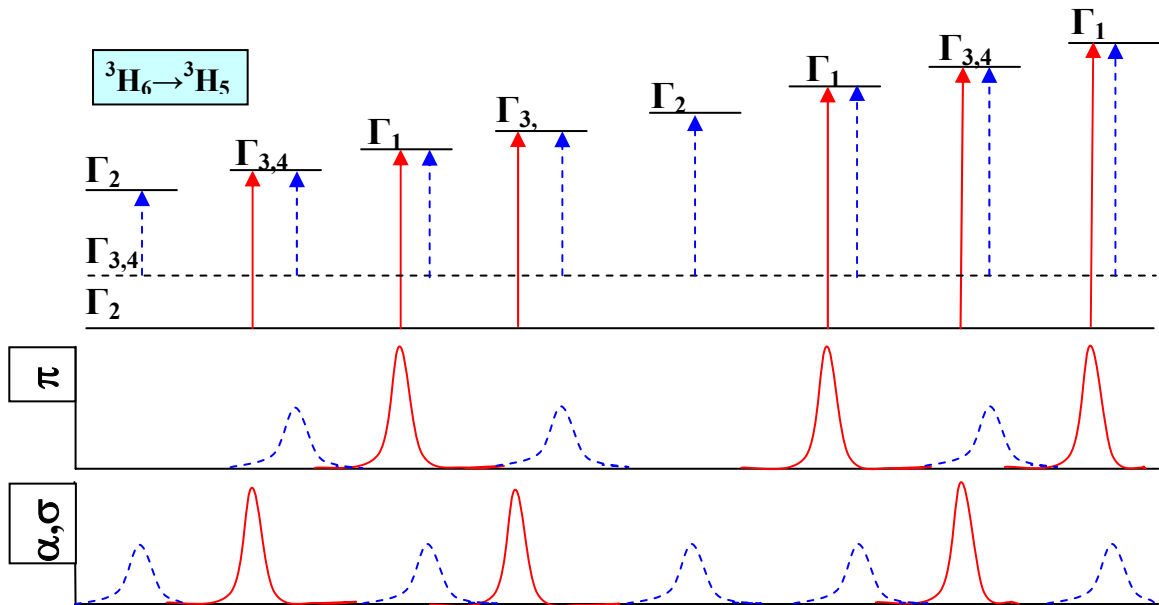
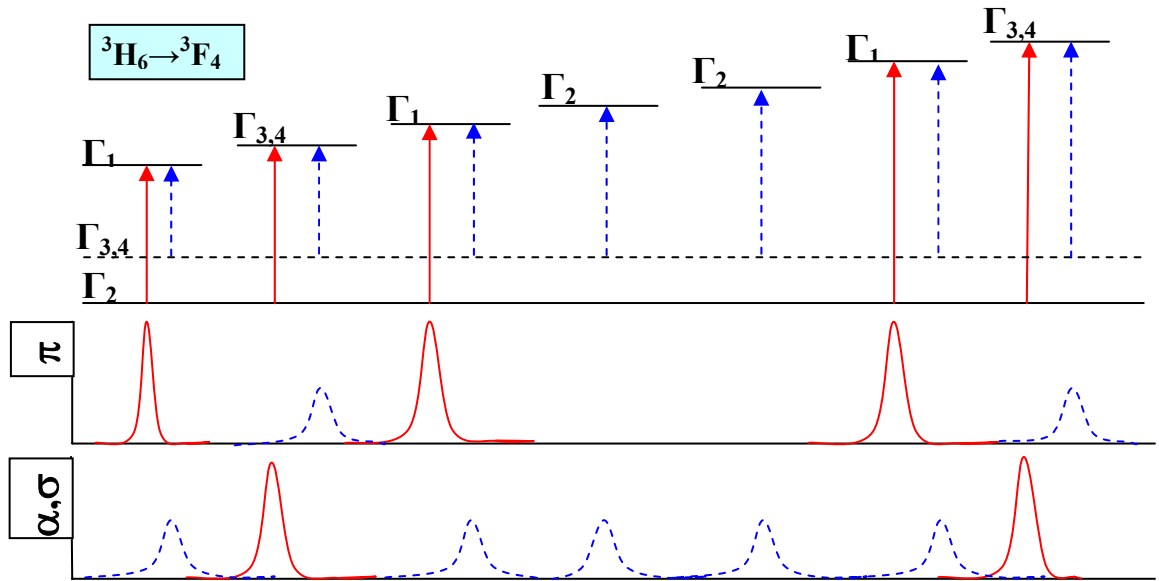
Debido a sus aplicaciones como ión activo láser, la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  ha sido estudiada en diversos monocristales de interés para aplicaciones láser. Particularmente, en fluoruros tipo  $\text{LiYF}_4$ ,<sup>1,2,3,4,5</sup> en  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,<sup>6,7,8,9,10,11</sup> en  $\text{YAlO}_3$ <sup>10,12,13,14,15</sup> y en vanadatos tipo  $\text{YVO}_4$ .<sup>16,17,18,19</sup> El esquema de niveles electrónicos del  $\text{Tm}^{3+}$  se detalló en el Capítulo III, Figura 3.7. De estos estudios se derivan las dificultades que a continuación se detallan para abordar la interpretación de los Resultados Experimentales:

1.-La principal dificultad reside en la determinación de la representación irreducible del subnivel Stark fundamental,  $^3\text{H}_6(0)$ . De acuerdo con las reglas de selección establecidas en la Tabla 3.5 para las transiciones DE en simetría  $S_4$ , su RI determinará las transiciones observables en cada una de las polarizaciones experimentales, bien  $\sigma$  o  $\pi$ .

Un método directo para determinar esta RI consiste en observar la polarización de una transición desde  $^3\text{H}_6(0)$  a un nivel con RI conocida. El único caso que permite esta determinación es cuando el nivel excitado posee  $J = 0$ , ya que en este caso existe una única RI, necesariamente  $\Gamma_1$ . Para  $\text{Tm}^{3+}$  esta situación se encuentra para la transición  $^3\text{H}_6(0) \rightarrow ^3\text{P}_0$ , cuya energía se espera próxima a  $35000 \text{ cm}^{-1}$  (esto es,  $\lambda \approx 285 \text{ nm}$ ) de acuerdo al diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 3.1). De las cuatro matrices monocristalinas aquí consideradas, la única que posee transparencia ultravioleta suficiente para la observación de esta banda es  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , cuyo borde de absorción UV a 300 K se sitúa en 288 nm (para el espectro  $\sigma$ ) y en 289 nm (para el espectro  $\pi$ ). Este borde de absorción se desplaza unos 10 nm a altas energías al enfriar a 5 K y permite la visualización de la absorción del multiplete  $^3\text{P}_0$ . En consecuencia, tomaremos los resultados obtenidos en esta matriz como modelo para el resto de dobles wolframatos aquí considerados.



**Figura 6.1.** Absorción óptica (AO) polarizada a 5 K de la transición  $^3\text{H}_6(0) \rightarrow ^3\text{P}_0$  de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ .



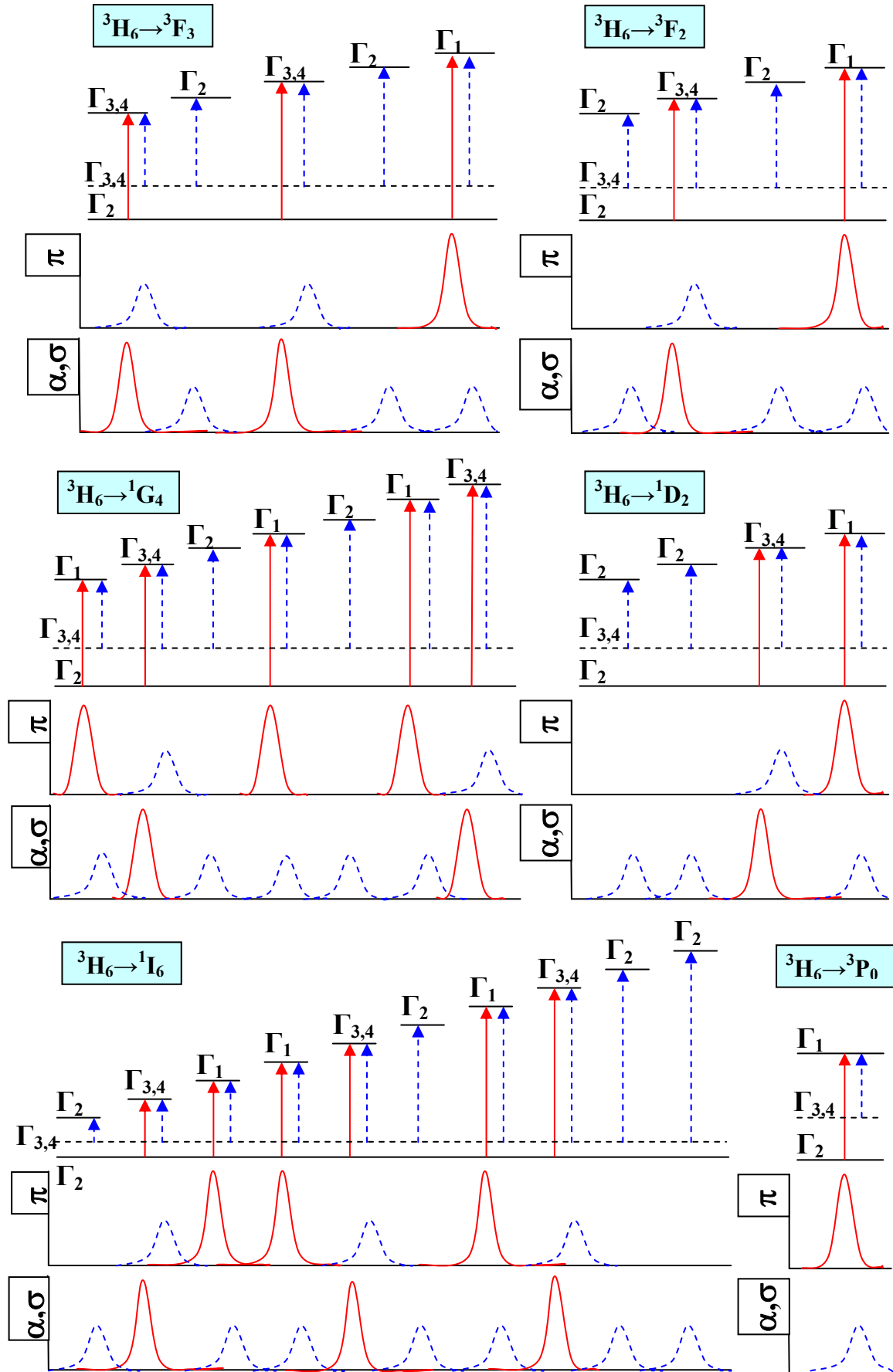


Figura 6.2. Transiciones DE y bandas ópticas esperadas desde los niveles  $^3\text{H}_6(0)$  y  $^3\text{H}_6(1)$  del  $\text{Tm}^{3+}$ .

La Figura 6.1 presenta los resultados de la AO a 5 K para la transición  $^3\text{H}_6(0) \rightarrow ^3\text{P}_0$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . En esta figura puede observarse la presencia de una única banda fuertemente polarizada en el espectro  $\pi$ . Consecuentemente, y de acuerdo con las reglas de selección descritas en la Tabla 3.5, la RI de  $^3\text{H}_6(0)$  es  $\Gamma_2$ , esto es, observamos una transición  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$ . Esta conclusión coincide con la asignación realizada previamente en la literatura para  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{CaWO}_4$ .<sup>20</sup> Adicionalmente puede observarse que la absorción óptica del nivel  $^3\text{P}_0$  (Figura 6.1) presenta cierta contribución en  $\sigma$ , lo que sugiere que el primer nivel excitado  $^3\text{H}_6(1)$  sea  $\Gamma_{3,4}$ .

2.-En la hipótesis de esta asignación de la RI del nivel  $^3\text{H}_6(0)$ , la Figura 6.2 muestra las bandas de absorción esperables a baja temperatura para  $\text{Tm}^{3+}$  en simetría  $S_4$ . Nótese que las transiciones  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$  no son observables y en consecuencia los espectros ópticos deberían presentar un número de bandas menor o igual que niveles Stark posee el multiplete excitado.

Sin embargo es bien conocido de la literatura que incluso a temperaturas inferiores a 5 K los espectros experimentales muestran más bandas de las esperadas. Más adelante mostraremos que esta situación se da en el caso de los espectros correspondientes a  $\text{Tm}^{3+}$  en DW. El origen de esta discrepancia radica en la proximidad energética entre el nivel  $^3\text{H}_6(0)$  y los inmediatamente superiores  $^3\text{H}_6(1)$  y  $^3\text{H}_6(2)$ , por lo que incluso a baja temperatura estos niveles poseen cierta población electrónica y podrían observarse simultáneamente transiciones desde RI distintas a  $\Gamma_2$ .

De hecho en este trabajo se usará esta circunstancia para poder determinar la posición de los niveles Stark con RI  $\Gamma_2$  de los multipletes excitados.

3.-Existe cierto número de trabajos (ver por ejemplo Ref. 21, 22, 23 o 24) que han utilizado el formalismo de Judd-Ofelt (JO) para el cálculo de las vidas medias de diversos multipletes de  $\text{Tm}^{3+}$  en dobles wolfratos, en particular del nivel  $^3\text{F}_4$  involucrado en la emisión en  $2 \mu\text{m}$ . Sin embargo, muy pocos de ellos contrastan los resultados obtenidos con la realidad experimental. Sólo en algunos trabajos se presenta la medida de la vida media de la fluorescencia del nivel  $^3\text{F}_4$ , si bien con frecuencia esta medida se realiza en muestras con alta concentración de  $\text{Tm}^{3+}$ , por lo que se ignoran las interacciones Tm-Tm, Tm-matriz y el efecto de la reabsorción de la emisión. En pocas investigaciones realizadas cuidadosamente, las vidas medias radiativas calculadas por el método JO son contrastadas con medidas de la dinámica de fluorescencia a baja temperatura en muestras con baja concentración de  $\text{Tm}^{3+}$ . Esta aproximación fue realizada en el trabajo B. M. Walsh y colaboradores,<sup>25</sup> concluyendo que los resultados de la aproximación JO muestran ciertas discrepancias con el panorama experimental.

A continuación presentaremos un estudio sistemático de las propiedades espectroscópicas del  $\text{Tm}^{3+}$  en los DW utilizando la metodología esquematizada en la Figura 6.3 y que a continuación resumimos brevemente:

1.-Diagrama de niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$ . La determinación de la energía relativa de los niveles Stark de los distintos multipletes excitados  $^{2S+1}\text{L}_J$  del  $\text{Tm}^{3+}$  se determina a partir de la medida de la absorción óptica polarizada a baja temperatura (5K) de las transiciones electrónicas desde el estado fundamental del  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $^3\text{H}_6$ .

La energía de los niveles del multiplete fundamental, se obtiene mediante la fotoluminiscencia polarizada a 5 K de transiciones, que tienen como nivel de destino el multiplete  $^3\text{H}_6$ . En particular, se ha elegido la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , que da lugar a emisión centrada en  $1.95 \mu\text{m}$ . Como complemento a la fotoluminiscencia, se realizan medidas espectrales de absorción óptica a temperatura variable para las transiciones a algunos multipletes, como  $^3\text{F}_3$  y  $^3\text{H}_5$ .

En principio, las medidas a baja temperatura deberían ser suficientes, para minimizar las transiciones desde niveles Stara de mayor energía que el fundamental. Pero a veces, estos niveles están tan próximos al fundamental que no es posible evitar estas transiciones, dando lugar a bandas térmicas en los espectros. Por ello, y pese a la medida a baja temperatura, a veces las señales se solapan, dificultando la identificación del nivel.

Para mejorar la comprensión de los resultados espectroscópicos, éstos se han comparado con los resultados obtenidos por simulación aplicando modelos del Campo del Cristal. Este método permite verificar la precisión de los resultados experimentales, descartar picos térmicos, y completar la tabla de niveles, con aquellos que no pueden obtenerse con las medidas en el laboratorio.

2.-Propiedades radiativas del  $\text{Tm}^{3+}$ . Puesto que la aplicación láser, para la cual se piensa en estos materiales, se ejecuta a temperatura ambiente, la caracterización espectroscópica debe realizarse a esta temperatura.

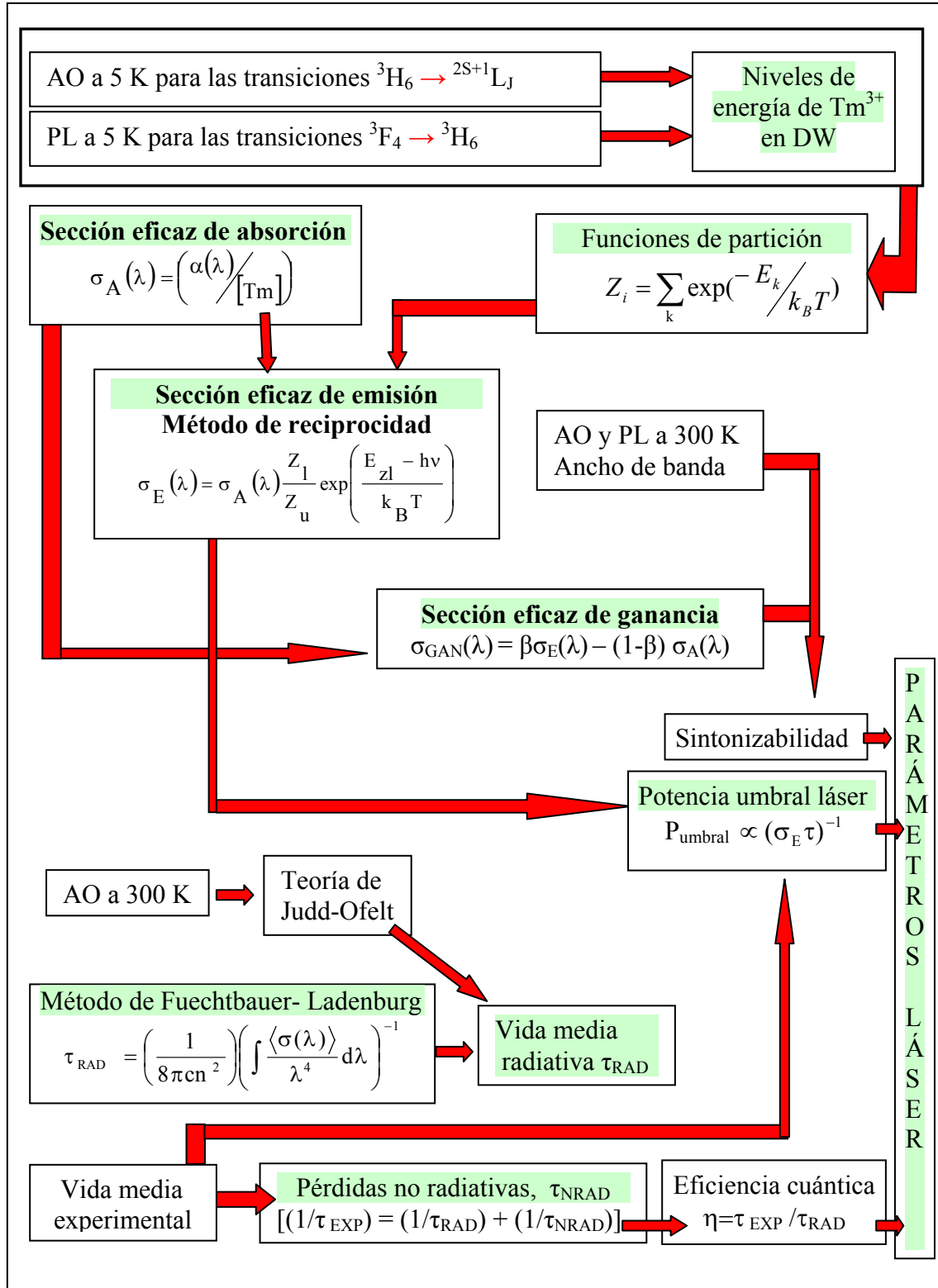
Los espectros de absorción óptica a 300 K y la concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  en la muestra permiten el cálculo de la sección eficaz de absorción ( $\sigma_A$ ) según la Ecuación 3.11. La sección eficaz de emisión ( $\sigma_E$ ) puede calcularse a partir de  $\sigma_A$  mediante el método de reciprocidad, ver Ecuación 3.14, habida cuenta que las funciones de partición pueden derivarse de la Ecuación 3.15 partiendo de los niveles de energía antes determinados. Un convenio práctico que se seguirá en este trabajo para el cómputo de las funciones de partición consiste en tomar un conjunto formado por los niveles experimentales, cuando se hayan podido medir, y los niveles de la simulación, en los casos en los que la medida no haya sido posible.

La sección eficaz de emisión puede hallarse alternativamente mediante el método Fuchtbauer-Lademburg (F-L) cuando la vida media radiativa del multiplete emisor es conocida, ver Ecuación 3.40. La precisión de ambos métodos, y el efecto de la reabsorción de luz, pueden valorarse a partir de la comparación de los resultados con la fotoluminiscencia experimental. En este trabajo se emplea el método de reciprocidad para el cálculo de  $\sigma_E$ , y el método F-L se utiliza en sentido inverso para obtener los valores de la vida media de diversos multipletes.

La sección eficaz de ganancia ( $\sigma_{GAN}$ ) definida en la Ecuación 3.16 se utiliza para valorar el efecto de la competencia entre absorción y emisión de radiación. Dicha competencia disminuye la eficiencia de la operación laser del cristal y, en su caso, limita el rango de sintonía de la emisión. Este cálculo se realiza para diversos valores del coeficiente de inversión de población electrónica,  $\beta$ . La sección eficaz de ganancia es un buen punto de partida para valorar la eficiencia de un material como medio láser. Es particularmente útil para estimar el rango de sintonía, o rango espectral continuo en el que se espera obtener emisión láser.

Ya que este trabajo se centra en la emisión en 1.95  $\mu\text{m}$  del  $\text{Tm}^{3+}$ , es particularmente necesario caracterizar la sección eficaz de absorción de la transición al nivel de bombeo  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , las secciones eficaces de absorción y emisión de las transiciones entre el nivel fundamental y el de emisión  $^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$ , y su correspondiente sección eficaz de ganancia como balance entre absorción y emisión. De ellas, además de los valores de pico, pueden calcularse la longitud de onda óptima de bombeo y la anchura a mitad de altura, parámetros utilizados en los experimentos láser.

Junto a las secciones eficaces, el estudio de la dinámica de desexcitación es un factor crucial a la hora de valorar la capacidad de un cristal como medio láser. El elemento principal de este estudio es la vida media ( $\tau$ ), la cual se ha obtenido de forma experimental para los multipletes excitados que participan en emisiones láser del  $\text{Tm}^{3+}$ :  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_4$ .



**Figura 6.3.** Metodología seguida para el análisis espectroscópico del  $Tm^{3+}$  en dobles wolframatos y molibdatos monocristalinos.

La **probabilidad de desexcitación** no radiativa se obtiene a partir de la Ecuación 3.42.

Uniendo la sección de emisión (como base puede tomarse el valor máximo) y la vida media, puede obtenerse la **Potencia umbral láser ( $P_{\text{Umbral}}$ )**, ya que ésta es proporcional a  $(\sigma_E \tau)^{-1}$ . Este parámetro láser se une a los estimados a partir de la sección de ganancia, como por ejemplo, el rango de sintonía.

Estas son las bases que se emplearán en el estudio de la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  en dobles wolfratos. Como se comentó en capítulos anteriores, se han elegido cuatro matrices cristalinas con Sodio en las que introducir el ión  $\text{Tm}^{3+}$ :  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , así como tres niveles de dopaje en cada una de ellas. Esto permitirá ver la sistemática de los cambios observados y decidir sobre el significado de dichos cambios.

## 6.1. MEDIDA DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN EN DOBLES WOLFRAMOS Y DOBLES MOLIBDATOS

Adicionalmente a las dificultades de análisis intrínsecas del  $\text{Tm}^{3+}$  existen otras incertidumbres asociadas a la matriz monocristalina que a menudo se han ignorado en el tratamiento espectroscópico de los lantánidos trivalentes en DW. Muy en particular nos referimos al carácter anisotrópico de los monocristales y al valor de sus índices de refracción. Ambos aspectos son esenciales para la determinación del ángulo de Brewster en experimentos láser. El conocimiento de los índices de refracción de DW y DMO ha mejorado en los últimos años gracias a la medida de los índices de refracción ordinario y extraordinario en la región visible e infrarroja, esto es, desde el borde de absorción ultravioleta de cada monocristal hasta aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ . Al comienzo de este trabajo ya se disponía de información para cristales de DW de Sodio tetragonales como el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>26</sup>  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>27,28</sup>  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>29</sup>  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ ,<sup>30</sup> o  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ <sup>31</sup> entre otros. Esta situación se corresponde con el interés de trabajos previos en las aplicaciones fotónicas de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , ambos con emisión láser entre  $1$  y  $1.06 \mu\text{m}$ . Este conocimiento dista de ser el adecuado para el tratamiento de la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  debido a que el interés láser de este ión se centra en la región infrarroja media, típicamente en  $1.5 \mu\text{m}$  (transición  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) y  $1.9 \mu\text{m}$  (transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ). Igualmente el  $\text{Ho}^{3+}$  emite esencialmente en  $2.05 \mu\text{m}$ . Por este motivo, en este trabajo se ha ampliado el rango de medida de los índices de refracción hasta  $1700\text{-}1800 \text{ nm}$ , según la matriz considerada, y en función de las limitaciones del dispositivo experimental. Estos resultados, junto con algunas medidas adicionales realizadas en dobles molibdatos isoestructurales se presentan a continuación.

En la sección 7 del Capítulo IV se describió el método de medida utilizado para la determinación de los índices ordinario,  $n_o$ , y extraordinario  $n_e$ , correspondientes a estos monocristales tetragonales. La Figura 6.4 presenta los resultados obtenidos para los diferentes cristales disponibles.

La Tabla 6.1 resume el valor de los índices de refracción para  $1 \mu\text{m}$  y  $1.6 \mu\text{m}$ . Se aprecia que entre los dobles wolfratos y molibdatos de Sodio aquí considerados el  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  es el compuesto con mayor índice de refracción, seguido del  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  y el  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . Por el contrario, la matriz con Lantano se caracteriza por poseer valores menores del índice de refracción.

Esta información resulta relevante con vistas a la preparación de guías de onda, de manera que desde el punto de vista del contraste de índices, los cristales de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  serán buenos sustratos para crecer capas de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , y en general puede preverse que la estrategia de crecimiento de láminas de dobles molibdatos sobre sustratos de dobles wolfratos podría ser una aproximación adecuada para la preparación de guías de onda.

El grado de anisotropía observado varía con la matriz considerada. Hasta los 1000 nm, el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , el  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  o el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , presentan una birrefringencia pequeña ( $|n_e - n_o| \leq 0.01$ ), que aumenta en los otros 3 compuestos, alcanzando su máximo a 1000 nm en el cristal con Bismuto ( $|n_e - n_o| \sim 0.16$ ). Los 6 cristales se clasifican en uniaxiales positivos ( $n_e > n_o$ ), como el  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  o el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y uniaxiales negativos ( $n_e < n_o$ ) en el  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  o el  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ . El  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  cambia de positivo a negativo en torno a 546 nm, y el  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , pese a ser positivo en gran parte del rango, presenta puntos isotrópicos en los que la diferencia de índices es nula dentro de la incertidumbre de la medida.

Cristal	$n_o$	$n_e$	$n_o$	$n_e$
	$\lambda = 1.0 \mu\text{m}$		$\lambda = 1.6 \mu\text{m}$	
NaLaW	1.913	1.911	1.904	1.900
NaYW	1.942	1.944	1.928	1.931
NaGdW	1.947	1.948	1.935	1.936
NaLuW	1.967	1.963	1.955	1.951
NaYMo	1.984	1.985	1.968	1.973
NaBiW	2.155	2.094	2.131	2.075
NaBiMo	2.234	2.145	2.205	2.123
LiBiMo	2.297	2.206	2.264	2.184

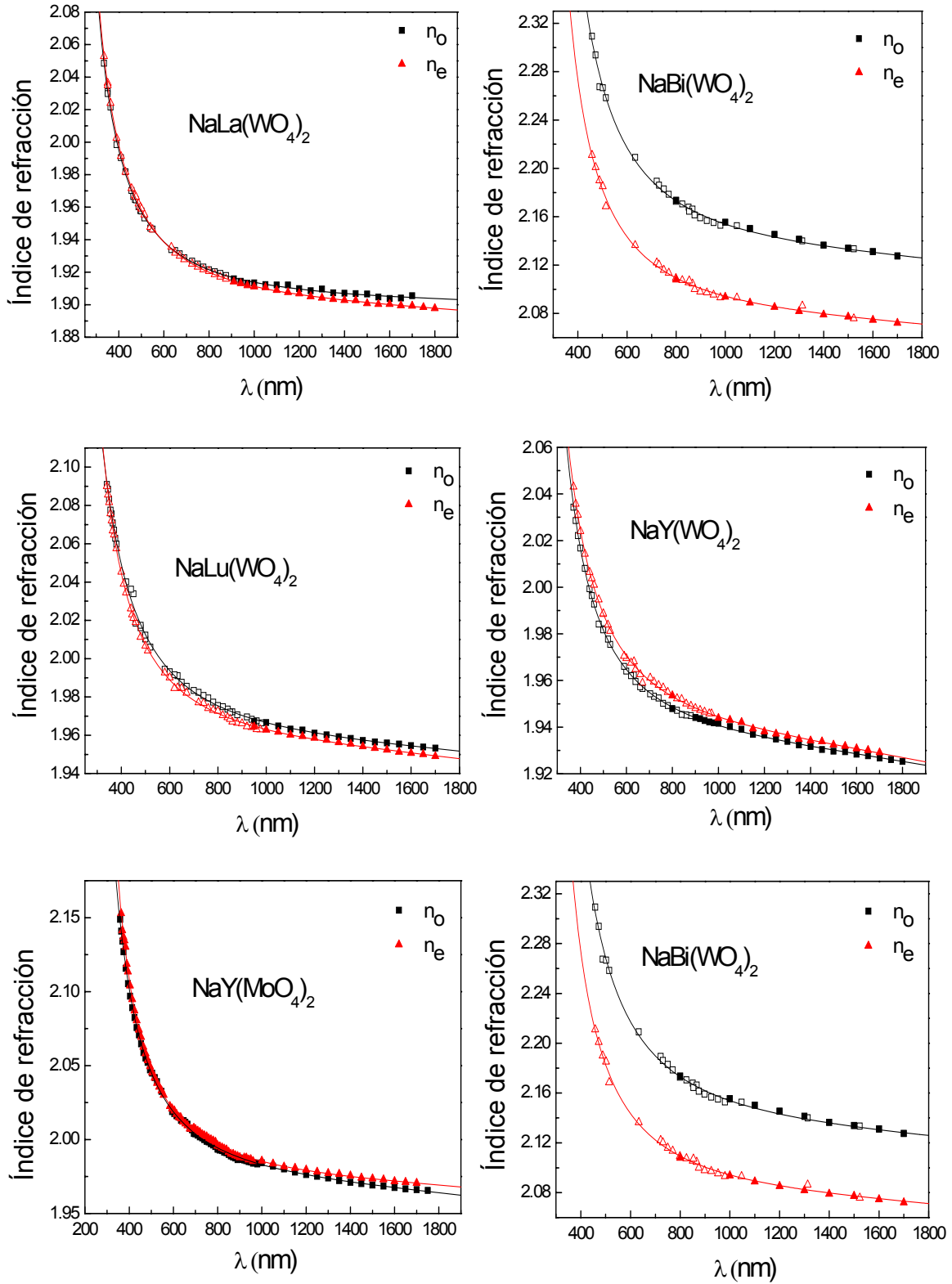
**Tabla 6.1.** Índices de refracción a 300 K para dobles wolfratos y dobles molibdatos a 1.0 y 1.6  $\mu\text{m}$ .  
**Notas:** La notación NaTX, se emplea para el compuesto  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ .

El conjunto de resultados experimentales, tanto del rango visible como del infrarrojo, de los índices de refracción ha permitido una re-evaluación de la dispersión cromática de los índices según el modelo de Sellmeier de un polo, cuya dependencia analítica está expresada por la Ecuación 4.3. En este ajuste el valor inicial del parámetro  $C$  se estima a partir del borde de absorción del cristal, si bien posteriormente su variación se deja libre para minimizar el error del ajuste de mínimos cuadrados. La Tabla 6.2 resume el valor de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  obtenidos.

Cristal	$A(n_o) / A(n_e)$	$B(n_o) / B(n_e)$	$C(n_o) / C(n_e)$ (nm)	$D(n_o) / D(n_e)$ ( $10^{-8} \text{ nm}^2$ )
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$	2.0676 / 1.8239	1.5480 / 1.7835	174.70 / 168.71	0.1864 / 0.6722
$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	2.2837 / 2.4370	1.4565 / 1.3135	184.15 / 193.80	0.6377 / 0.9227
$\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	1.2184 / 2.2554	2.6046 / 1.5605	142.34 / 174.32	0.9370 / 1.1368
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	2.5232 / 2.0829	1.2130 / 1.6653	185.60 / 167.31	1.3128 / 1.5285
$\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$	2.2730 / 2.6261	1.6042 / 1.2576	200.99 / 222.40	1.2304 / 0.7734

**Tabla 6.2.** Ajuste Sellmeier para los índices ordinario ( $n_o$ ) y extraordinario ( $n_e$ ) de diversos dobles wolfratos y molibdatos de Sodio.





**Figura 6.4.** Componente lineal de los índices de refracción ordinario,  $n_o$  (cuadrados negros) y extraordinario,  $n_e$  (cuadrados rojos) de cristales de dobles wolframatos y molibdatos de Sodio. Los símbolos vacíos representan la información pre-existente y los llenos, los datos experimentales recogidos durante la realización de la presente tesis. Las líneas son los ajustes tipo Sellmeier obtenidos con los parámetros de la Tabla 6.2

## 6.2. ESPECTROSCOPIA DEL $\text{Tm}^{3+}$

### 6.2.1. $\text{Tm}^{3+}$ EN $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

Entre las matrices de dobles wolfratos tetragonales con estructura desordenada, el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , es junto con el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , la que presenta factores de ocupación de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{La}^{3+}$  más alejados del reparto aleatorio (50% para cada catión). Como puede consultarse en el Capítulo II (Tabla 2.4), en el sitio 2d la ocupación es de un 35% para iones  $\text{Na}^+$  y el 65% restante para el ión trivalente. Las ocupaciones del sitio 2b son las complementarias para alcanzar la composición estequiométrica del cristal.

En esta situación el  $\text{Tm}^{3+}$  encuentra entornos cristalinos menos dependientes del sitio que en otros wolfratos, lo que da lugar presumiblemente a bandas espectrales más estrechas, y a una mejor definición de los picos, al evitarse parcialmente su solapamiento. Presentamos primero el análisis espectroscópico del  $\text{Tm}^{3+}$  en este monocristal, ya que nos permitirá identificar bandas, que en otros casos aparecen como hombros de otras bandas más intensas.

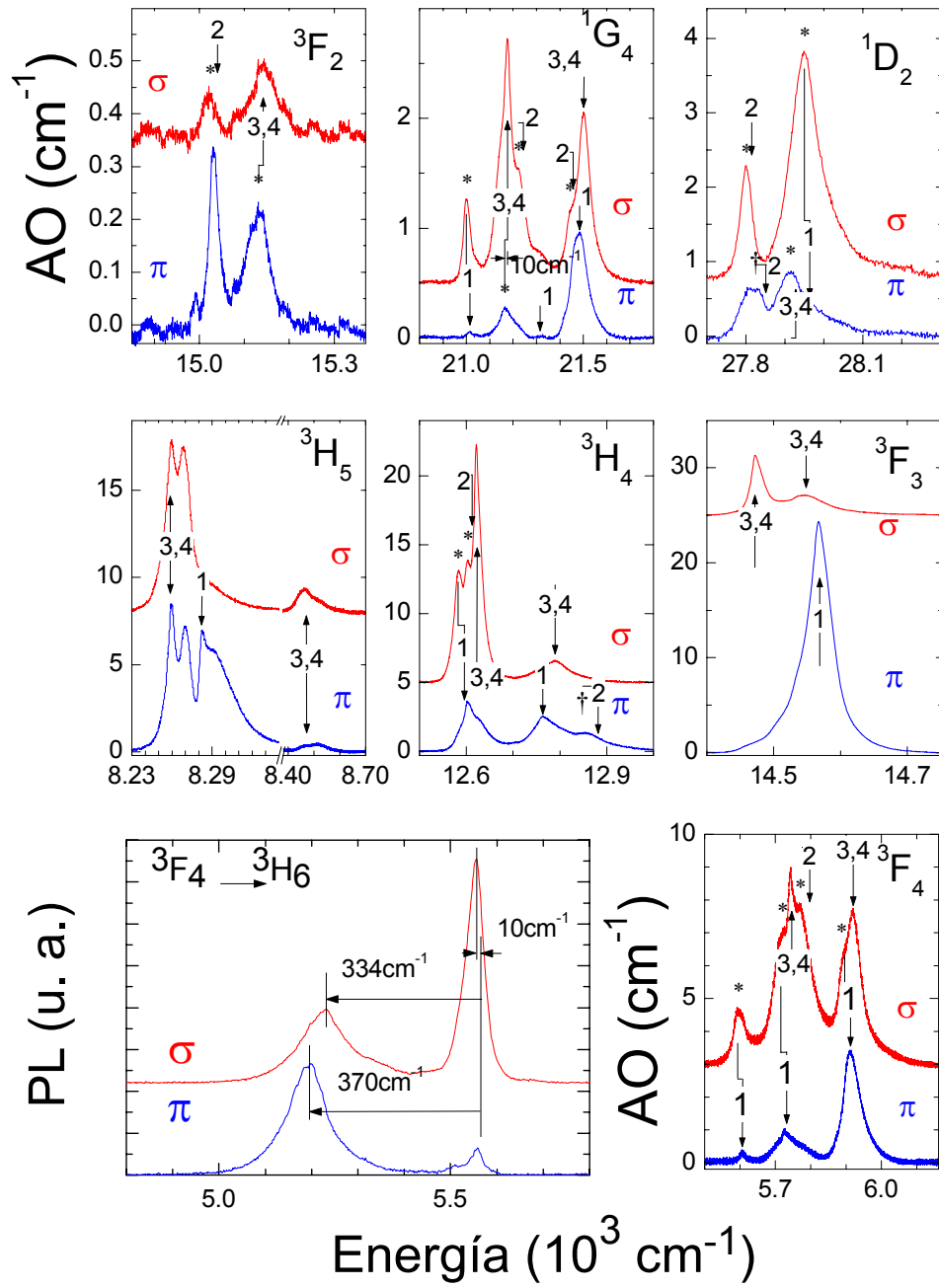
A pesar del esfuerzo experimental, los resultados obtenidos no producen una descripción unívoca de la energía de los niveles y de sus RI. No obstante, estas medidas son la base de la aplicación de modelos del Campo del Cristal cuya convergencia requiere de un conjunto de niveles experimentales para refinar los cálculos. La Tabla 6.3 presenta estos cálculos a la luz de los cuales serán interpretados los resultados experimentales aquí obtenidos.

#### 6.2.1.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

La Figura 6.5 muestra la medida de la absorción óptica a 5 K para las transiciones  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$  así como la fotoluminiscencia de la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , también a baja temperatura, que corresponde a la emisión en torno a  $1.95 \mu\text{m}$ .

Aún a 5 K las bandas de absorción y emisión del  $\text{Tm}^{3+}$  se caracterizan por una gran anchura. En la discusión del Capítulo VII se comparará la anchura espectral y otros parámetros espectroscópicos en las matrices de dobles wolfratos tetragonales y otros cristales. Tal como se avanzaba en la Introducción de este Capítulo el número de bandas observadas en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$  es a menudo mayor que el esperable a partir del número y RI de los niveles Stark del estado excitado, compárense las Figuras 6.2 y 6.5. Por ejemplo, para  $^1\text{D}_2$  sólo se esperan 2 bandas de absorción, ya que de los cuatro niveles de este multiplete (uno de ellos está doblemente degenerado), dos pertenecen a la RI  $\Gamma_2$  cuya transición desde  $^3\text{H}_6(0)$ , con RI también  $\Gamma_2$ , está prohibida (Tabla 3.5). Sin embargo, experimentalmente se observan al menos tres bandas bien diferenciadas. Esta situación nos lleva al convencimiento de la existencia, incluso en los espectros a 5 K, de bandas denominadas “calientes” o “térmicas” que provienen del nivel  $^3\text{H}_6(1)$  y quizás incluso del nivel  $^3\text{H}_6(2)$ . Estas bandas están energéticamente desplazadas respecto a las originadas en el nivel  $^3\text{H}_6(0)$  y, en consecuencia, nos permitirán la estimación de la diferencia energética entre los niveles Stark  $^3\text{H}_6(0)$  y  $^3\text{H}_6(1)$  o  $^3\text{H}_6(2)$ .

Mientras que la posición de los niveles excitados se muestra con flechas en la Figura 6.5, las bandas calientes se denotan con un asterisco (\*). La nomenclatura 1, 2 y 3,4 introducida en la Figura 6.5 se corresponde con las RI de los niveles excitados:  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  y  $\Gamma_{3,4}$  respectivamente.

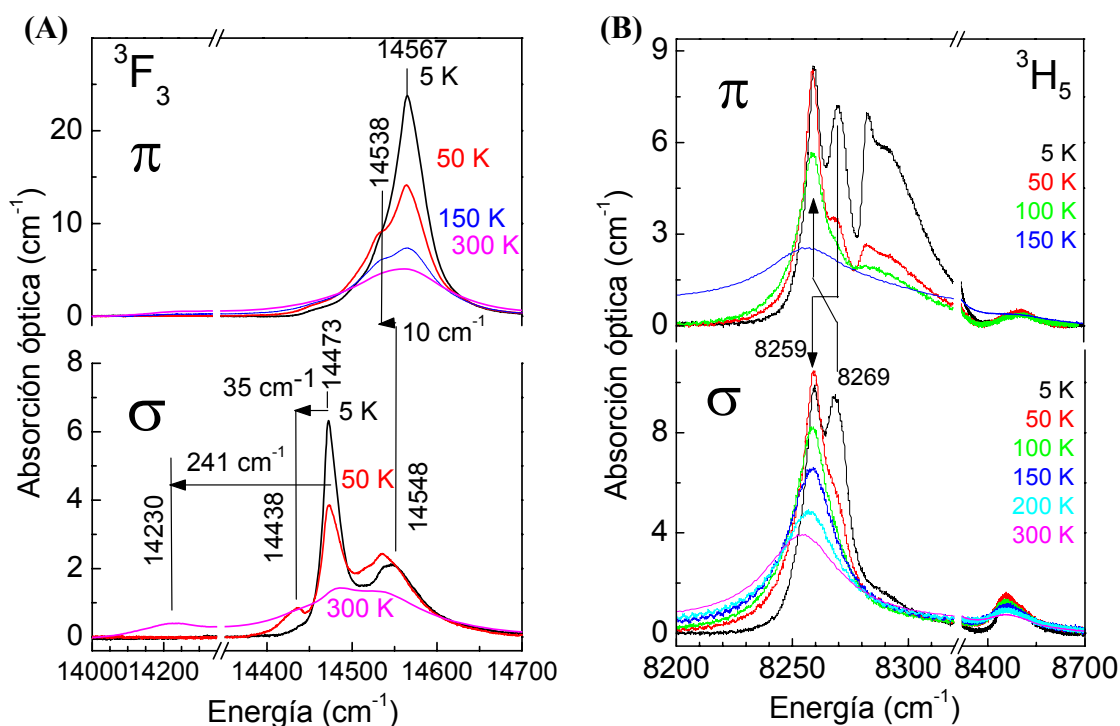


**Figura 6.5.** Medidas polarizadas de absorción óptica (AO)  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^{2S+1}\text{L}_J$  y fotoluminiscencia (PL) de la transición  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , ambas a 5 K, del  $\text{Tm}^{3+}$  en monocristales de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . Los espectros  $\sigma$  han sido desplazados verticalmente de manera arbitraria para facilitar la comprensión de la figura. Los símbolos se explican en el texto.

Analizaremos primero la situación del multiplete fundamental  $^3\text{H}_6$  a partir de las medidas de la fotoluminiscencia y de la variación térmica de la absorción óptica. La fotoluminiscencia a 5 K de la transición  $^3\text{F}_4$  (supuestamente  $3\text{F}_4(0) \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) muestra claramente dos niveles con energías  $334 \text{ cm}^{-1}$  y  $370 \text{ cm}^{-1}$  respecto al fundamental, y la comparación entre los espectros  $\sigma$  y  $\pi$  permite asignar un tercer nivel excitado a  $10 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondería con  $^3\text{H}_6(1)$ . No obstante, 7 niveles Stark de  $^3\text{H}_6$  permanecen aún indeterminados.

Para aumentar la información experimental se ha medido la evolución con la temperatura ( $T = 5, 50, 100, 150, 200$  y  $300 \text{ K}$ ) de los espectros de absorción de distintos multipletes. La Figura 6.6 muestra dicha evolución para las transiciones desde el multiplete fundamental a los multipletes  $^3\text{F}_3$  y  $^3\text{H}_5$  sólo para algunas temperaturas seleccionadas a fin de dar claridad a la figura. Estos niveles se han elegido en base a que la forma de la banda de absorción a 5 K en su lado de baja energía es abrupta y presumiblemente permitirá la resolución de posibles nuevas bandas que se generen a temperaturas mayores a 5 K.

Efectivamente, el aumento en la temperatura, induce la disminución de la intensidad de las bandas de absorción observadas a 5 K y simultáneamente revela una banda en  $14538 \text{ cm}^{-1}$  del espectro  $\pi$  del multiplete  $^3\text{F}_3$ , así como otras en  $14438$  y  $14230 \text{ cm}^{-1}$ , en el espectro  $\sigma$  del mismo multiplete.



**Figura 6.6.** Evolución con la temperatura de la absorción óptica las transiciones electrónicas (A)  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$  y (B)  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .

La asignación de la primera de estas bandas ( $14538 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$ ) presenta dificultad de interpretación. No puede ser relacionada con la banda observada a 5 K en el espectro  $\pi$ ,  $14567 \text{ cm}^{-1}$ , ya que el primer nivel excitado  $^3\text{H}_6(1)$  posee RI  $\Gamma_{3,4}$  y en consecuencia la transición sería  $\sigma$ , ni tampoco con el  $^3\text{H}_6(2)$  con RI  $\Gamma_1$  y en consecuencia con una transición  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$  prohibida. Lo más acertado puede ser relacionarla con alguna de las

bandas observadas en el espectro  $\sigma$ , 14473 ó 14548  $\text{cm}^{-1}$ ; de ellas sólo la última es una opción ya que su energía es mayor.

En esta hipótesis la banda podría corresponder a una transición  $\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_{3,4}$ . Desde el primer nivel excitado  $^3\text{H}_6(1)$ , la diferencia de energía entre ambas bandas (10  $\text{cm}^{-1}$ ), hace verosímil esta hipótesis, ya que la energía de  $^3\text{H}_6(1)$  se ha determinado previamente en este mismo valor. En este caso la evolución térmica del espectro  $\pi$  debería presentar otra banda en 14463  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la banda en 14473  $\text{cm}^{-1}$  del espectro  $\sigma$ . Esta banda sólo se intuye en el espectro entre 50 y 300 K pero no se consigue observar con claridad. Por último la banda 14531  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$  también podría relacionarse con una transición  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$  desde  $^3\text{H}_6(2)$ , pero dado que la posición de los niveles  $^3\text{F}_3$  (con RI  $\Gamma_2$ ) no es conocida ni tampoco la energía de  $^3\text{H}_6(2)$ , esta posibilidad sólo es una hipótesis.

El espectro  $\sigma$  a 50 K presenta una banda bien resuelta en 14438  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda se relaciona con la banda en 14473  $\text{cm}^{-1}$  del mismo espectro a 5 K como una transición  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{3,4}$  desde el nivel  $^3\text{H}_6(2)$  al  $^3\text{F}_3(0')$ , resultando 35  $\text{cm}^{-1}$  la energía del nivel  $^3\text{H}_6(2)$ . Adicionalmente, la asignación de la banda en 14230  $\text{cm}^{-1}$  del espectro  $\sigma$  de la Figura 6.6.A puede interpretarse como una transición  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_{3,4}$  desde el nivel  $^3\text{H}_6(3)$  al  $^3\text{F}_3(0')$  y, en consecuencia, la energía del nivel  $^3\text{H}_6(3)$  será 241  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figura 6.6.B presenta un estudio similar para la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ . Observando en detalle los espectros  $\sigma$  y  $\pi$  a 5 K se encuentran 2 máximos en 8259  $\text{cm}^{-1}$  y 8269  $\text{cm}^{-1}$  en ambos espectros. Conviene mencionar que en este caso la diferencia de momento angular total entre los dos multipletes es  $\Delta J = 1$  y por ello se espera una contribución DM no despreciable. La componente DE de la transición  $^3\text{H}_6(0) \rightarrow ^3\text{H}_5(0')$  está prohibida (transición  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ ). De esta forma, la banda en 8269  $\text{cm}^{-1}$  del espectro  $\sigma$  se asigna a la componente DE de la transición  $^3\text{H}_6(0) \rightarrow ^3\text{H}_5(1')$ , mientras que la banda del espectro  $\pi$  en esa misma energía, sería su componente DM (ver Tabla 3.5). Al aumentar la temperatura a 50 K, la banda en 8269  $\text{cm}^{-1}$  prácticamente desaparece, mientras que el otro máximo en 8259  $\text{cm}^{-1}$ , aumenta o mantiene su valor de absorción con independencia de la polarización considerada. Este comportamiento se atribuye a un trasvase de población electrónica entre el nivel  $^3\text{H}_6(0)$  y el primer nivel excitado,  $^3\text{H}_6(1)$ , cuya separación en energías coincide con la distancia energética entre los dos máximos, es decir, 10  $\text{cm}^{-1}$ . De esta forma la contribución DE de la transición  $^3\text{H}_6(1) \rightarrow ^3\text{H}_5(1')$  ( $\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_{3,4}$ ) se observa en el espectro  $\pi$ , mientras que la contribución DM de esta transición se observa en el espectro  $\sigma$ . No obstante, conviene hacer notar que la proximidad de los niveles  $^3\text{H}_5(0')$  y  $^3\text{H}_5(1')$  (sólo separados por 2  $\text{cm}^{-1}$ ) posibilita que dentro del ancho de banda en 8259  $\text{cm}^{-1}$  existan contribuciones  $^3\text{H}_6(1) \rightarrow ^3\text{H}_5(0')$  ( $\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_2$ ) en el espectro  $\sigma$  (DE) y en el espectro  $\pi$  (DM). En resumen, la evolución térmica de la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  permite confirmar la energía del nivel  $^3\text{H}_6(1)$  a 10  $\text{cm}^{-1}$  por encima del nivel  $^3\text{H}_6(0)$ .

En relación a la asignación de bandas de la Figura 6.5 a niveles Stark correspondientes a multipletes excitados, cabe mencionar que la transparencia del monocristal permite abordar la asignación de hasta siete multipletes:  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^1\text{G}_4$  y  $^1\text{D}_2$ . A menudo los espectros  $\sigma$  y  $\pi$  presentan bandas separadas por 10  $\text{cm}^{-1}$  en polarizaciones diferentes. Este es, por ejemplo, el caso de las transiciones  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$  observadas en  $\pi$ , y que se replican (a 10  $\text{cm}^{-1}$  menos) como  $\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_1$  en el espectro  $\sigma$ , si bien con notable mayor intensidad. Véase por ejemplo las parejas de bandas  $^3\text{F}_4$  (5605  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$ / 5595  $\text{cm}^{-1}$  en  $\sigma$ ), (5728  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$ / 5718  $\text{cm}^{-1}$  en  $\sigma$ ) y (5911  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$ / 5901  $\text{cm}^{-1}$  en  $\sigma$ );  $^3\text{H}_4$  (12596  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$ / 12586  $\text{cm}^{-1}$  en  $\sigma$ ),  $^1\text{G}_4$  (21013  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$ / 21003  $\text{cm}^{-1}$  en  $\sigma$ ) y notablemente  $^1\text{D}_2$  (27963  $\text{cm}^{-1}$  en  $\pi$ / 27953  $\text{cm}^{-1}$  en  $\sigma$ ). Estas

bandas revelan la presencia aún en el espectro a 5 K de transiciones desde el primer nivel Stark excitado,  $^3\text{H}_6(1)$ .

Este hecho no es particularmente extraño, ya que la estadística de Maxwell-Boltzmann aplicada al conjunto de niveles calculados para  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  (ver Tabla 6.3) prevé que a 5 K el nivel fundamental ( $0 \text{ cm}^{-1}$ ) posea el 89.9% de la población electrónica y el primer nivel excitado a  $10 \text{ cm}^{-1}$  posea un 10% de la población electrónica, mientras que el resto de los niveles se reparten el 0.1% restante.

Esta situación cambia rápidamente al aumentar la temperatura, de manera que a tan sólo 15 K la población electrónica del nivel fundamental y del primer excitado son 55.6% y 42.6%, respectivamente. De manera que una pequeña desviación de la temperatura de la muestra respecto al valor de referencia (5 K) mostrado por el controlador del criostato facilita la contribución eficiente de transiciones desde el nivel  $^3\text{H}_6(1)$ . Esta deriva de la temperatura de la muestra respecto a la nominal del criostato es debida tanto a la limitación del aislamiento térmico proporcionado por la cámara de vacío, como a un mal contacto térmico entre la muestra y el punto frío del criostato que impide una extracción eficiente del calor, máxime dada la baja conductividad térmica de los cristales aquí considerados.

Aunque con menor frecuencia, también se observan parejas de bandas asociadas a transiciones  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_{3,4}$  en el espectro  $\sigma$  y  $\Gamma_{3,4} \rightarrow \Gamma_{3,4}$  (a energía  $10 \text{ cm}^{-1}$  menor) en el espectro  $\pi$ . El origen de la segunda de ellas es la población térmica del nivel  $^3\text{H}_6(1)$ . Ejemplos de estas absorciones son las bandas de los multipletes  $^3\text{F}_2$  ( $15139 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$  /  $15129 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$ ) y  $^1\text{G}_4$  ( $21175 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$  /  $21165 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$ ).

Adicionalmente existe otro grupo de bandas que provienen del nivel  $^3\text{H}_6(1)$  pero que no presentan pareja en el espectro de distinta polarización. Estas son bandas asociadas a transiciones cuyo nivel excitado posee RI  $\Gamma_2$ . Sumando  $10 \text{ cm}^{-1}$  a la energía correspondiente a estas bandas es posible datar los niveles Stark excitados con RI  $\Gamma_2$  y que no son observables mediante transiciones desde el nivel fundamental  $^3\text{H}_6(0)$  con RI también  $\Gamma_2$ . Ejemplos de estas bandas de absorción son  $^3\text{F}_4$  ( $5770 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$ );  $^3\text{H}_4$  ( $12603 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$  y  $12870 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$ );  $^3\text{F}_2$  ( $15024 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$ );  $^1\text{G}_4$  ( $21234$  y  $21446 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$ ) y  $^1\text{D}_2$  ( $27814 \text{ cm}^{-1}$  en  $\sigma$  y  $27841 \text{ cm}^{-1}$  en  $\pi$ ).

A partir de la secuencia de niveles Stark establecida en la Tabla 6.3, se han calculado de acuerdo a la Ecuación 3.15 las funciones de partición para los multipletes de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  que tienen relevancia en transiciones láser, esto es  $^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{H}_4$ ,  $^1\text{G}_4$  y  $^1\text{D}_2$ . En este cálculo, los niveles no determinados experimentalmente se han sustituido por el valor calculado mediante el uso de modelos de Campo del Cristal.

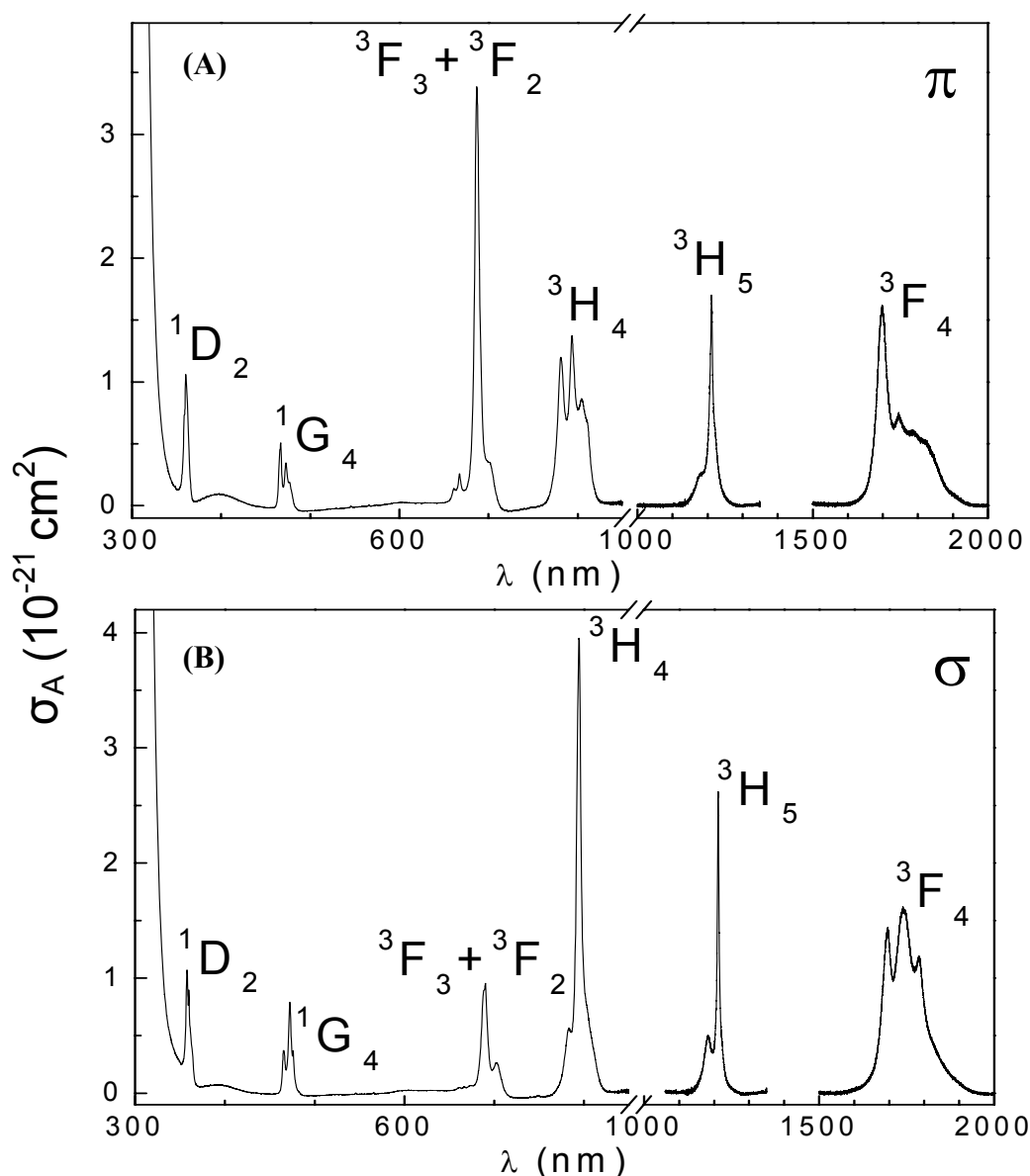
El método de análisis discutido hasta aquí para  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  será aplicado en secciones posteriores para la determinación de los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  en otros monocristales. La Tabla 6.3 resumen la posición de los niveles asignados a  $\text{Tm}^{3+}$  en el monocristal  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y su comparación con los resultantes del cálculo de Campo del Cristal, que utiliza los valores experimentales para la minimización del error.

Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^3\text{H}_6$	5.753	$\Gamma_2$	0	-6	$^3\text{F}_3$		$\Gamma_{3,4}$	14473	14477
		$\Gamma_{3,4}$	10	9			$\Gamma_2$	-	14503
		$\Gamma_1$	35	26			$\Gamma_{3,4}$	14548	14549
		$\Gamma_2$	241	249			$\Gamma_2$	-	14554
		$\Gamma_2$	-	304			$\Gamma_1$	14567	14566
		$\Gamma_1$	-	305	$^3\text{F}_2$		$\Gamma_2$	15034	15034
		$\Gamma_{3,4}$	-	306			$\Gamma_{3,4}$	15139	15138
		$\Gamma_{3,4}$	334	348			$\Gamma_2$	-	15147
		$\Gamma_1$	-	347			$\Gamma_1$	-	15210
		$\Gamma_2$	370	368	$^1\text{G}_4$	2.921	$\Gamma_1$	21013	21022
$^3\text{F}_4$	3.930	$\Gamma_1$	5605	5605			$\Gamma_{3,4}$	21175	21184
		$\Gamma_{3,4}$	5742	5736			$\Gamma_2$	21234	21235
		$\Gamma_1$	5728	5739			$\Gamma_1$	21310	21303
		$\Gamma_2$	5780	5773			$\Gamma_2$	21456	21448
		$\Gamma_2$	-	5910			$\Gamma_1$	21485	21485
		$\Gamma_1$	5911	5909			$\Gamma_{3,4}$	21502	21500
		$\Gamma_{3,4}$	5918	5922	$^1\text{D}_2$	3.490	$\Gamma_2$	27814	27819
$^3\text{H}_5$		$\Gamma_2$	-	8265			$\Gamma_2$	27851	27860
		$\Gamma_{3,4}$	8269	8267			$\Gamma_{3,4}$	27927	27931
		$\Gamma_1$	8283	8274			$\Gamma_1$	27963	27946
		$\Gamma_{3,4}$	8464	8485					
		$\Gamma_2$	-	8481					
		$\Gamma_1$	-	8502					
		$\Gamma_{3,4}$	-	8503					
		$\Gamma_1$	-	8521					
$^3\text{H}_4$	5.560	$\Gamma_1$	12596	12587					
		$\Gamma_2$	12613	12606					
		$\Gamma_{3,4}$	12621	12626					
		$\Gamma_1$	12763	12755					
		$\Gamma_1$	-	12803					
		$\Gamma_{3,4}$	12790	12804					
		$\Gamma_2$	12880	12870					

**Tabla 6.3.** Niveles de energía medidos experimentalmente ( $E_{\text{EXP}}$ ) y calculados mediante la teoría del Campo del Cristal ( $E_{\text{CALC}}$ ) en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$  y funciones de partición (Z) para multipletes involucrados en transiciones láser.

### 6.2.1.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

La Figura 6.7 muestra la sección eficaz de absorción a 300 K del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  monocristalino. Para el cálculo de esta sección eficaz se han utilizado las medidas de absorción óptica obtenidas con un espectrofotómetro (ver sección 4.8.1 del Capítulo IV) en un cristal con una concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  de  $1.505 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , con aplicación posterior de las Ecuaciones 4.6 y 4.7. En la figura se observan los espectros existentes desde la transición al multiplete  $^3\text{F}_4$  en  $1.95 \mu\text{m}$ , hasta el borde de absorción ultravioleta del cristal de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .



**Figura 6.7.** Sección eficaz de absorción óptica polarizada  $\pi$  (A) y  $\sigma$  (B) a 300 K del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .

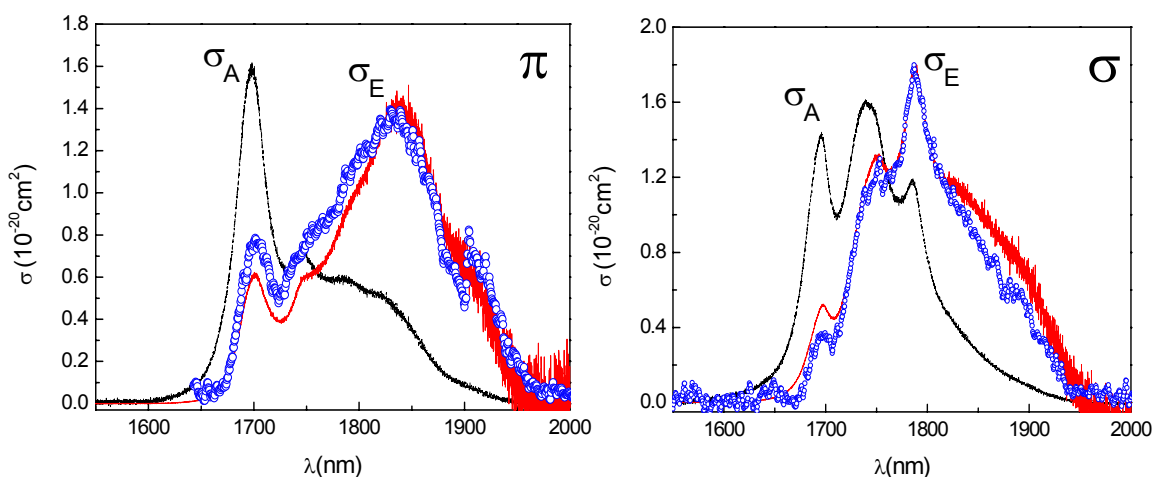
La medida muestra 6 conjuntos de bandas asociadas a los multipletes excitados del  $\text{Tm}^{3+}$ , si bien las transiciones a  $^3\text{F}_3$  y  $^3\text{F}_2$  no pueden distinguirse de manera individual.

El bombeo del  $\text{Tm}^{3+}$  mediante diodo láser se realiza a través de la absorción del multiplete  $^3\text{H}_4$ , centrada en  $\approx 798 \text{ nm}$ . La absorción de este multiplete es fuertemente anisotrópica, como lo demuestran las grandes diferencias entre las dos polarizaciones estudiadas (Figura 6.7), siendo la absorción máxima en  $\sigma$  aproximadamente 2.5 veces más intensa que en  $\pi$ . Los valores máximos son  $\sigma_A = 3.96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para la polarización  $\sigma$ , y  $\sigma_A = 1.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  para la polarización  $\pi$ . En  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , como en otros cristales de la familia de los dobles wolframatos y molibdatos, esta transición presenta gran anchura, unos 70 nm en la base. La anchura a mitad de altura es superior en la polarización  $\pi$ , 30 nm, frente a los 7 nm en polarización  $\sigma$ , si bien en el primer caso el espectro contiene varias componentes solapadas.



La sección eficaz de emisión  $\sigma_E$ , de la transición láser  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  se ha calculado mediante el método de reciprocidad descrito en la sección 3.3 del Capítulo III. Como base del cálculo se utiliza la sección eficaz de absorción del multiplete  $^3\text{F}_4$  mostrada en la Figura 6.7, y las funciones de partición de los multipletes  $^3\text{F}_4$  ( $Z_u$ ) y  $^3\text{H}_6$  ( $Z_l$ ) calculadas en la Tabla 6.3, así como la energía de orden cero ( $E_{z1} = 5605 \text{ cm}^{-1}$ ) contenida en la misma tabla.

La Figura 6.8 muestra el resultado del cálculo de la sección eficaz de emisión en las dos polarizaciones características del cristal uniaxial. Mediante este cálculo se han podido escalar en valor absoluto las medidas experimentales de la luminiscencia, observándose que la coincidencia entre los valores calculados y experimentales es generalmente buena. Los valores máximos de la sección eficaz de emisión son  $\sigma_E = 1.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1839 \text{ nm}$  para la polarización  $\pi$ , y  $\sigma_E = 1.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1787 \text{ nm}$  para la polarización  $\sigma$ . En la Figura 6.8 se ha incluido la sección eficaz de absorción a fin de analizar la relevancia de la reabsorción de la fotoluminiscencia a diferentes longitudes de onda.



**Figura 6.8.** Secciones eficaces de absorción ( $\sigma_A$ ), línea discontinua, y emisión ( $\sigma_E$ ), línea continua, para la transición  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . Los puntos muestran la fotoluminiscencia experimental normalizada al valor máximo de  $\sigma_E$ .

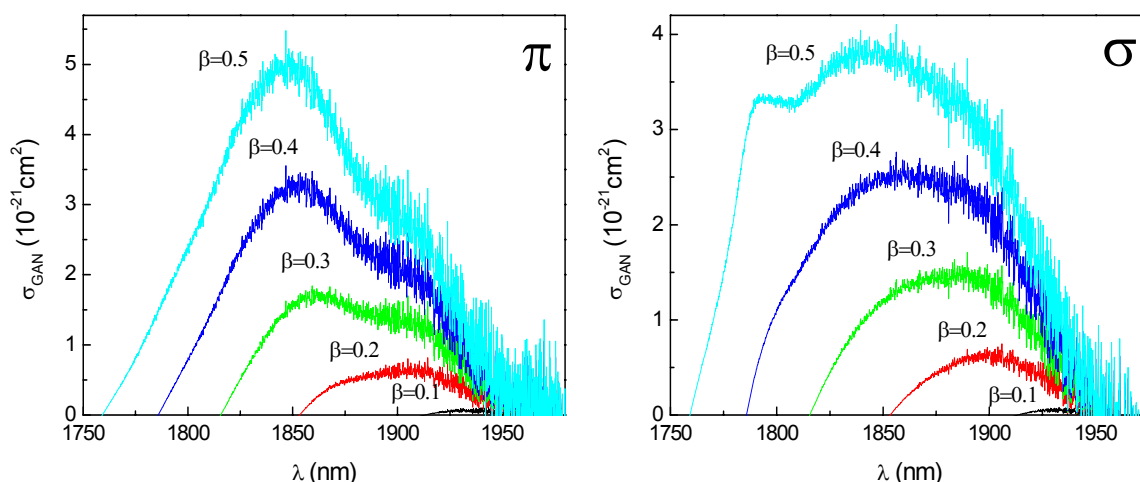
Conviene resaltar que el ancho espectral de la emisión  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  supera los 200 nm. Esta característica está relacionada tanto con la interacción del  $\text{Tm}^{3+}$  con el entorno vibrante del cristal, como con el carácter desordenado de los dobles wolfratos tetragonales.

El efecto de la reabsorción sobre la emisión estimulada se describe adecuadamente a través de la sección eficaz de ganancia,  $\sigma_{\text{GAN}}$ , descrita en la sección 3.3 del Capítulo III, Ecuación 3.16. La Figura 6.9 muestra la sección eficaz de ganancia de la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  para distintos valores del factor de inversión de población,  $\beta$ , en las dos polarizaciones características. La emisión láser sólo es posible cuando  $\sigma_{\text{GAN}}$  es mayor que cero. En consecuencia, la representación de la Figura 6.9 se limita a esta situación.

La sección eficaz de ganancia presenta diferencias significativas en las dos polarizaciones. El rango espectral en que  $\sigma_{\text{GAN}} > 0$  se extiende desde  $\lambda = 1785$  a  $1955 \text{ nm}$  para  $\beta = 0.4$ , sin grandes diferencias entre las dos polarizaciones, si bien la anchura a mitad de altura es mayor en  $\sigma$  que en  $\pi$ . Esto favorecerá la emisión láser a longitudes de

onda más pequeñas en la configuración  $\sigma$ . Por otra parte el valor máximo de  $\sigma_{\text{GAN}}$  es mayor en  $\pi$ , a igualdad del valor de la inversión de población,  $\beta$ .

Tomando  $\beta = 0.4$ , los valores máximos son  $\sigma_{\text{GAN}} = 3.32 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  (en  $\lambda = 1849 \text{ nm}$ ) en  $\pi$ , y  $\sigma_{\text{GAN}} = 2.52 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  ( $\lambda = 1855 \text{ nm}$ ) en  $\sigma$ . También conviene señalar que la longitud de onda correspondiente al valor máximo de  $\sigma_{\text{GAN}}$  se desplaza a longitudes de onda menores al aumentar la inversión de población.



**Figura 6.9.** Sección eficaz de ganancia ( $\sigma_{\text{GAN}}$ ) para la emisión  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .

### 6.2.1.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$

La vida media del multiplete emisor en una transición láser es un parámetro importante a la hora de determinar la eficiencia del proceso. En general, una vida media grande permite obtener inversión de población con potencias de bombeo más bajas. El mayor valor de la vida media del ión corresponde a su valor radiativo descrito en el Capítulo III. No obstante, en dicho Capítulo ya se explicó que existen diversas interacciones que acortan el valor de la vida media. El objetivo de esta sección es caracterizar el proceso radiativo del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . Para ello el valor de la vida media radiativa se calculará para diversos multipletes excitados de  $\text{Tm}^{3+}$  mediante la teoría de Judd-Ofelt (JO) descrita en la sección 3.3.1.A del Capítulo III. Este cálculo se comparará adicionalmente, para el caso particular del multiplete  ${}^3\text{F}_4$ , con el resultado del método Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) descrito en la sección 3.3.1.B del mismo Capítulo.

Estos cálculos se compararán más adelante con medidas de la vida media en muestras con baja concentración de  $\text{Tm}^{3+}$ , a fin de evitar interacciones Tm-Tm, y a baja temperatura a fin de minimizar la desexcitación multifonónica intraiónica. De esta manera se evaluará el efecto de la interacción ión-matriz en el posible acortamiento de la vida media. El efecto de las interacciones Tm-Tm se cuantificará posteriormente mediante medidas de vida media a diversas concentraciones de  $\text{Tm}^{3+}$ .

La Tabla 6.4 presenta los resultados obtenidos mediante la aplicación del formalismo JO.

Transición $^3\text{H}_6 \rightarrow ^2\text{S}+^1\text{L}_J$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\Gamma_{\sigma}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27}\text{cm}^3$ )	$\Gamma_{\pi}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27}\text{cm}^3$ )	$f_{\text{DE,exp}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DE,calc}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DM}}$ ( $10^{-8}$ )
$^1\text{D}_2$	360	4.83	5.58	444	427	
$^1\text{G}_4$	471	6.18	4.97	294	243	
$^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$	688	12.75	32.85	463	481	
$^3\text{H}_4$	795	41.01	36.52	708	708	
$^3\text{H}_5$	1210	44.86	36.67	333	314	53.50 ( $\sigma$ ) 53.30 ( $\pi$ )
$^1\text{F}_4$	1745	194.31	146.87	664	668	
$\Omega_{\lambda}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )		$\Omega_2 = 10.32, \Omega_4 = 2.55, \Omega_6 = 1.19$				

Transición	$\bar{\lambda}$ (nm)	$A_{\text{DE+DM}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{ij}$	$\tau_{\text{RAD}}(\text{JO})$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{RAD}}(\text{F-L})$ ( $\mu\text{s}$ )
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1493	705	1	14	
$^3\text{F}_2$	778	30832	4		
$^3\text{F}_3$	749	4374	6		
$^3\text{H}_4$	658	21743	31		
$^3\text{H}_5$	520	199	0		
$^3\text{F}_4$	452	18816	26		
$^3\text{H}_6$	363	22455	32		
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	1623	37	0.5	99	
$^3\text{F}_3$	1505	105	1		
$^3\text{H}_4$	1177	57	0.5		
$^3\text{H}_5$	775	1700	17		
$^3\text{F}_4$	648	4374	43		
$^3\text{H}_6$	480	3809	38		
$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$	20747	0	0	239	
$^3\text{H}_4$	4277	43	1		
$^3\text{H}_5$	1484	427	10		
$^3\text{F}_4$	1078	2719	65		
$^3\text{H}_6$	681	990	24		
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5388	1	0	165	
$^3\text{H}_5$	1599	1255	21		
$^3\text{F}_4$	1137	966+123	16		
$^3\text{H}_6$	705	3732	61		
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	2273	107+17	3	237	
$^3\text{F}_4$	1441	348	8		
$^3\text{H}_6$	811	3744	89		
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$	3937	10	1	1532	
$^3\text{H}_6$	1260	545+98	99		
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1853	640	100	1563	1692

**Tabla 6.4.** Parámetros de desexcitación radiativa del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  calculados por los métodos JO y F-L.

Las absorciones integradas ( $\Gamma$ ) definidas en la Ecuación 3.31 han sido calculadas a partir del coeficiente de absorción (Figura 6.7). Conocida la concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  de los cristales,  $[\text{Tm}]$ , la Tabla 6.4 incluye el cociente  $\Gamma/[\text{Tm}]$  separadamente para la polarización  $\sigma$  y  $\pi$ .

Una vez promediados los valores de  $\Gamma$  como  $(2\Gamma_\sigma + \Gamma_\pi)/3$ , se ha calculado la fuerza de oscilador experimental ( $f_{\text{EXP}}$ ) para cada transición según la Ecuación 3.32. Estos valores son utilizados como referencia para la minimización de la diferencia entre las fuerzas de oscilador calculadas por el método JO para transiciones DE (ver Ecuación 3.21) y los valores experimentales. La Tabla 6.4 incluye las fuerzas de oscilador calculadas para el conjunto de parámetros fenomenológicos  $\Omega_\lambda$  que minimizan la diferencia. En este cálculo se han utilizado los índices de refracción estimados según los parámetros de la Tabla 6.2 y la Ecuación 4.3. Las contribuciones DM a la fuerza de oscilador (ver Ecuación 3.24) sólo se tuvieron en cuenta en la transición  $^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{H}_5$  para la cual el incremento del momento angular total de la transición es  $\Delta J = 1$ . Utilizando el conjunto de parámetros  $\Omega_\lambda$  de la Tabla 6.4, se calculan las probabilidades de emisión espontánea ( $A_{JJ'}$ ), los coeficientes de distribución de la luminiscencia ( $\beta_{ij}$ ) y las vidas medias radiativas ( $\tau_{\text{rad}}$ ). Todos estos resultados están igualmente recogidos en la Tabla 6.4.

Para comprobar la solidez de los cálculos realizados por el método JO, la vida media radiativa del multiplete  $^3\text{F}_4$  se ha cuantificado de manera alternativa mediante el método Fuchtbauer-Ladenburg (ver Ecuación 3.40). A este efecto, se parte de las secciones eficaces de emisión calculadas por el método de reciprocidad y mostradas en la Figura 6.8, promediando su valor como:

$$\langle \sigma_E(\lambda) \rangle = (1/3)\sigma_{E,\pi}(\lambda) + (2/3)\sigma_{E,\sigma}(\lambda) \quad (6.1)$$

Igualmente el índice de refracción obtenido de los resultados experimentales anteriores, se ha promediado como:

$$n = (1/3)n_e + (2/3)n_o. \quad (6.2)$$

La Tabla 6.4 incluye el valor de la vida media radiativa obtenido,  $\tau_{\text{RAD}}$  (F-L).

A continuación se aplicará la metodología aquí descrita para la determinación de las propiedades espectroscópicas de  $\text{Tm}^{3+}$  en las matrices de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . A fin de facilitar la lectura, los resultados serán descritos de manera más sucinta, poniendo énfasis en las diferencias encontradas respecto al  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .

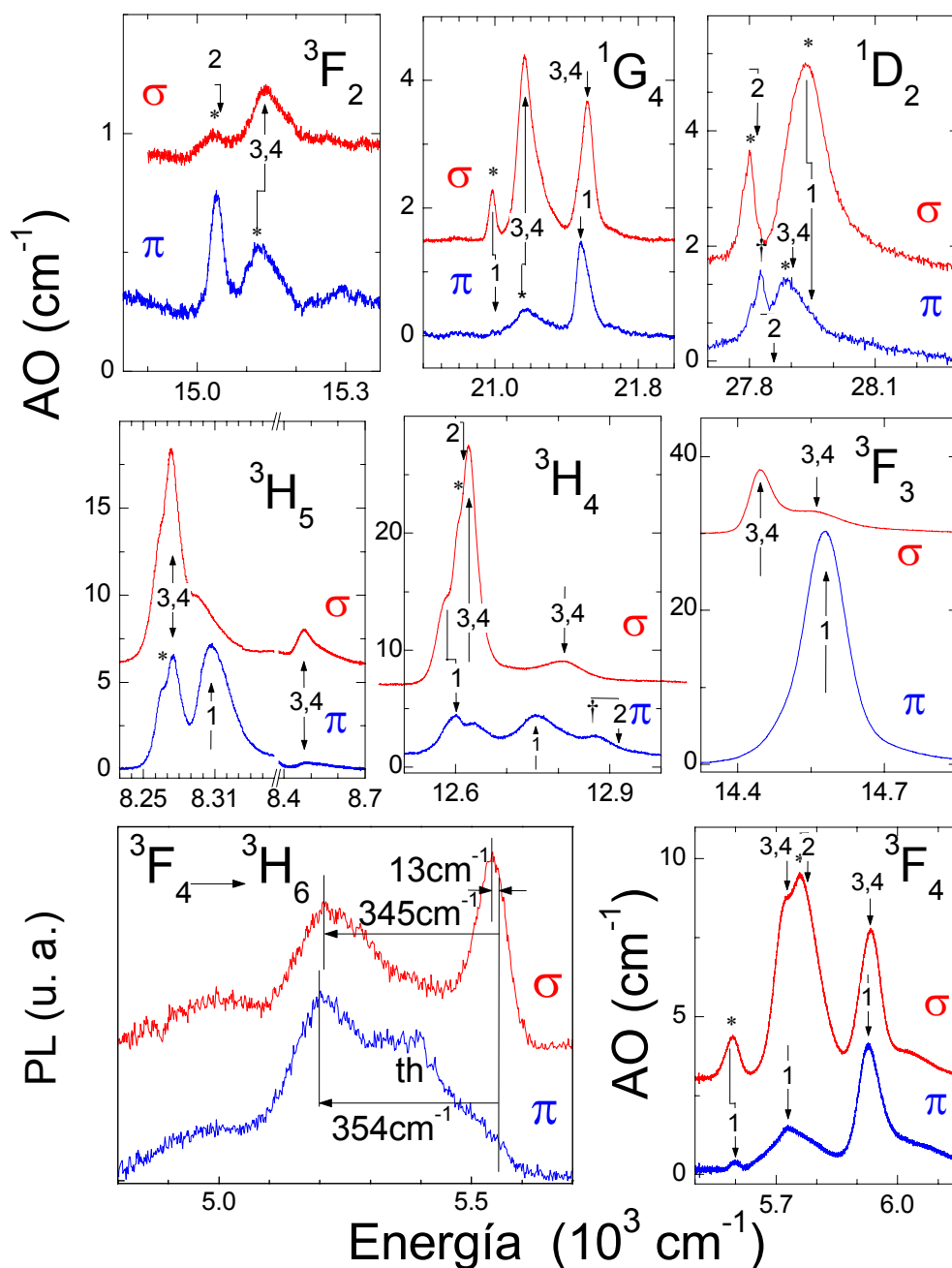
### 6.2.2. $\text{Tm}^{3+}$ EN $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$

La matriz de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  se caracteriza por presentar una distribución de los cationes Na y Gd de las más cercanas a la estadística del 50% entre los dobles wolfratos y molibdatos. Los factores de ocupación toman valores de  $\text{Na}^+(0.55)/\text{Gd}^{3+}(0.45)$  en sitios  $2d$  y  $\text{Na}^+(0.41)/\text{Gd}^{3+}(0.59)$  en los sitios  $2b$ , ver Tabla 2.4. Por ello, para las transiciones del  $\text{Tm}^{3+}$  en este cristal cabe esperar bandas con mayor anchura que en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .

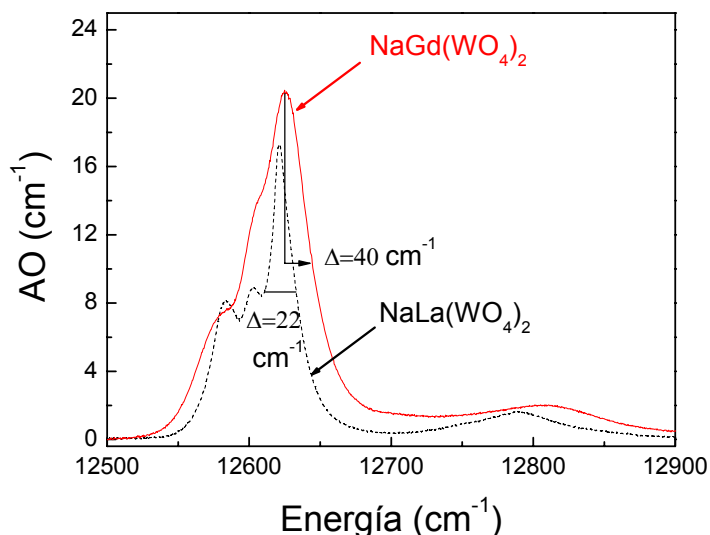
#### 6.2.2.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$

La Figura 6.10 presenta los resultados de la absorción óptica y fotoluminiscencia del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  medidas a 5K. La diferencia más notable respecto a los resultados equivalentes presentados previamente para  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , es la mayor anchura

de las bandas, lo que conlleva menor resolución de los espectros. Para ver este resultado de manera clara, la Figura 6.11 presenta una comparación de la absorción óptica en polarización  $\sigma$  del multiplete de bombeo  $^3\text{H}_4$  en las dos matrices. La absorción óptica en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$  presenta tres bandas alrededor de  $12600\text{ cm}^{-1}$  cuyos máximos se resuelven con facilidad. Sin embargo, en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ , aunque pueden distinguirse las tres bandas, solapan entre si. Para la estimar la anchura a mitad de altura, puede tomarse como referencia la banda más intensa. Tras separar el solapamiento de las bandas, se obtiene una estimación de la anchura a mitad de altura de  $22\text{ cm}^{-1}$  y  $40\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  respectivamente. Estas características se repiten de forma más o menos pronunciada para todos los multipletes en las dos polarizaciones.

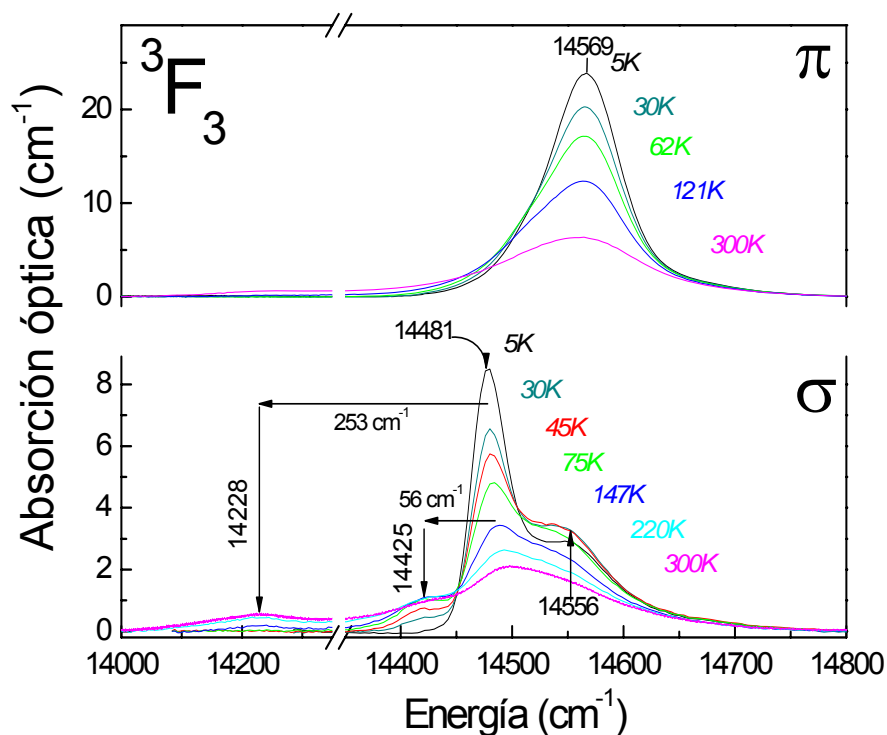


**Figura 6.10.** Absorción óptica (AO) polarizada para las transiciones  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^{2S+1}\text{L}_J$  y fotoluminiscencia (PL) para la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , ambas a 5 K, del  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ . Los espectros  $\sigma$  han sido desplazados verticalmente de forma arbitraria para facilitar la visión de la figura. Los símbolos se explican en el texto.



**Figura 6.11.** Comparación de la anchura espectral a 5 K de la absorción  $\sigma$  asociada a la transición  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . En las medidas de la anchura a mitad de altura de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  se incluye el resultado de multiplicar por 2 la semianchura de banda

La fluorescencia a 5 K mostrada en la Figura 6.10 permite determinar dos niveles Stark del multiplete  $^3\text{H}_6$  en 345 y 354  $\text{cm}^{-1}$ . Por su parte la Figura 6.12 presenta la variación térmica de los espectros de absorción de la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ . En el estudio previo en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , se mostró que este multiplete permite añadir información experimental sobre algunos niveles Stark del multiplete fundamental. Cualitativamente la evolución de los espectros es similar al caso de la Figura 6.6.A, lo que ha permitido determinar los niveles del multiplete  $^3\text{H}_6$  en las energías 13, 56 y 253  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.12** Evolución con la temperatura de la absorción óptica de la transición  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ .

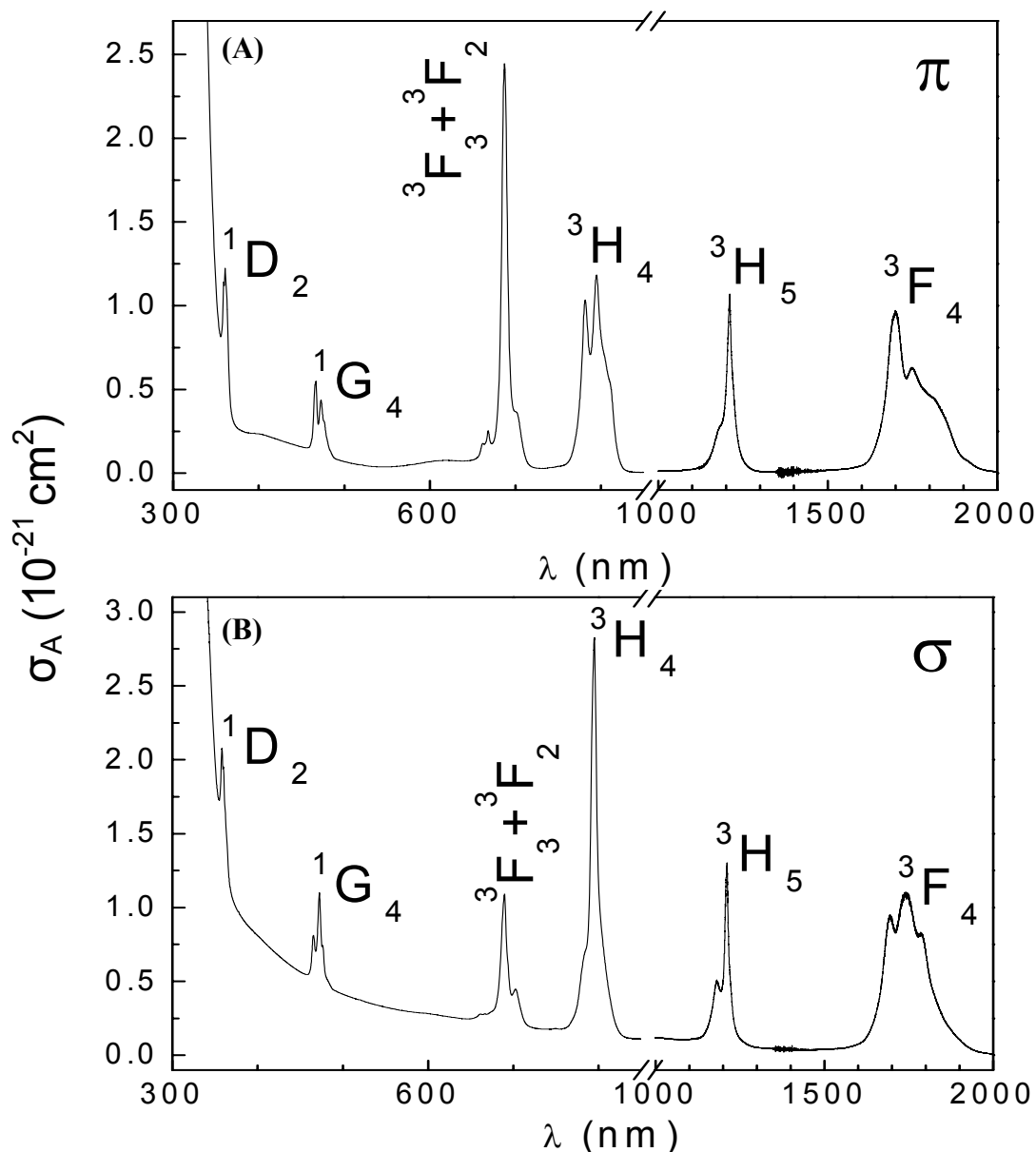
El resto de niveles Stark de los multipletes excitados desde  $^3\text{F}_4$  a  $^1\text{D}_2$  se han determinado mediante el análisis detallado de la Figura 6.10, teniendo en cuenta la presencia de bandas térmicas asociadas a la población del nivel  $^3\text{H}_6(1)$  y usando como guía lo aprendido en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . El número total de niveles Stark determinados es 34, esto es tres menos que en el caso de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . La diferencia se debe a la menor resolución del multiplete  $^1\text{G}_4$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . Como en el caso del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , la caracterización experimental no suministra el conjunto completo de niveles de energía de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . Los resultados obtenidos sirven sin embargo de base para el cálculo de los niveles mediante modelos del Campo del Cristal. La Tabla 6.5 incluye tanto los niveles de energía determinados experimentalmente como los calculados, así como las funciones de partición de los multipletes relevantes para transiciones láser.

Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^3\text{H}_6$	5.610	$\Gamma_2$	0	-1	$^3\text{F}_3$		$\Gamma_{3,4}$	14481	14485
		$\Gamma_{3,4}$	13	16			$\Gamma_2$	-	14514
		$\Gamma_1$	56	31			$\Gamma_{3,4}$	14556	14550
		$\Gamma_2$	253	251			$\Gamma_2$	-	14557
		$\Gamma_2$	-	278			$\Gamma_1$	14569	14571
		$\Gamma_1$	-	315	$^3\text{F}_2$		$\Gamma_2$	15046	15043
		$\Gamma_{3,4}$	-	314			$\Gamma_{3,4}$	15133	15135
		$\Gamma_{3,4}$	345	353			$\Gamma_2$	-	15162
		$\Gamma_1$	-	361			$\Gamma_1$	-	15209
		$\Gamma_2$	354	372	$^1\text{G}_4$	2.866	$\Gamma_1$	20999	20996
$^3\text{F}_4$	3.907	$\Gamma_1$	5599	5593			$\Gamma_{3,4}$	21167	21174
		$\Gamma_{3,4}$	5725	5732			$\Gamma_2$	-	21236
		$\Gamma_1$	5730	5736			$\Gamma_1$	-	21280
		$\Gamma_2$	5772	5778			$\Gamma_2$	-	21435
		$\Gamma_2$	-	5902			$\Gamma_1$	21477	21481
		$\Gamma_1$	5926	5914			$\Gamma_{3,4}$	21516	21508
		$\Gamma_{3,4}$	5933	5933	$^1\text{D}_2$	3.648	$\Gamma_2$	27813	27817
$^3\text{H}_5$		$\Gamma_2$	-	8279			$\Gamma_2$	27860	27860
		$\Gamma_{3,4}$	8273	8283			$\Gamma_{3,4}$	27899	27917
		$\Gamma_1$	8305	8291			$\Gamma_1$	27947	27927
		$\Gamma_{3,4}$	8473	8479					
		$\Gamma_2$	-	8511					
		$\Gamma_1$	-	8509					
		$\Gamma_{3,4}$	-	8520					
		$\Gamma_1$	-	8529					
$^3\text{H}_4$	5.452	$\Gamma_1$	12597	12608					
		$\Gamma_2$	12616	12621					
		$\Gamma_{3,4}$	12625	12634					
		$\Gamma_1$	12755	12746					
		$\Gamma_1$	-	12787					
		$\Gamma_{3,4}$	12813	12817					
		$\Gamma_2$	12919	12896					

**Tabla 6.5.** Niveles de energía medidos experimentalmente ( $E_{\text{EXP}}$ ) y calculados mediante la teoría del Campo del Cristal ( $E_{\text{CALC}}$ ) en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2\text{Tm}$  y funciones de partición (Z) para multipletes involucrados en transiciones láser

### 6.2.2.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$

La absorción óptica a temperatura ambiente de una muestra de  $\text{NaGd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$ , cuyo contenido real de Tulio es  $2.34 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$  ha servido como base para el cómputo de las secciones eficaces de absorción, mostradas en la Figura 6.13. El borde de absorción UV del  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  ocurre a una longitud de onda ligeramente mayor que en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . En consecuencia, las bandas  $^1\text{D}_2$  y  $^1\text{G}_4$  están solapadas con la absorción de la matriz y la definición de su intensidad es más incierta que en el caso del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ .



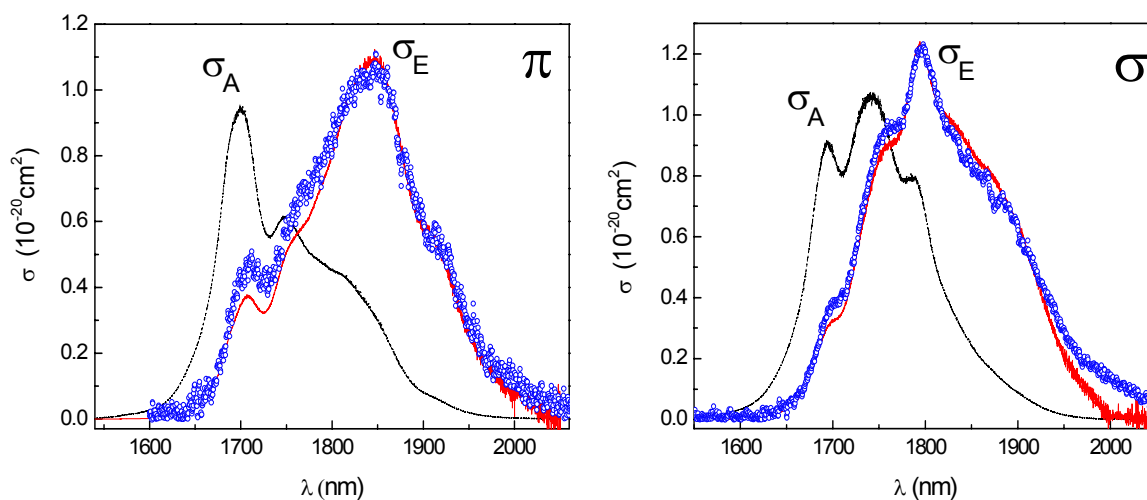
**Figura 6.13.** Sección eficaz de absorción polarizada  $\pi$  (A) y  $\sigma$  (B) a 300 K del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ .

El espectro a temperatura ambiente presenta un fondo cuya intensidad crece al acercarse al borde de absorción UV del cristal. Este fondo es debido a centros de color del cristal y no está relacionado con la presencia del dopante. El espectro de AO relativo a la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , partícipe en el bombeo láser del  $\text{Tm}^{3+}$  a 800 nm se incluye igualmente en la misma figura. En relación a esta transición, los valores máximos de  $\sigma_A$  son  $2.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (a  $\lambda = 795 \text{ nm}$  en  $\sigma$ ) y  $1.20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (a  $\lambda = 795 \text{ nm}$  en  $\pi$ ). La



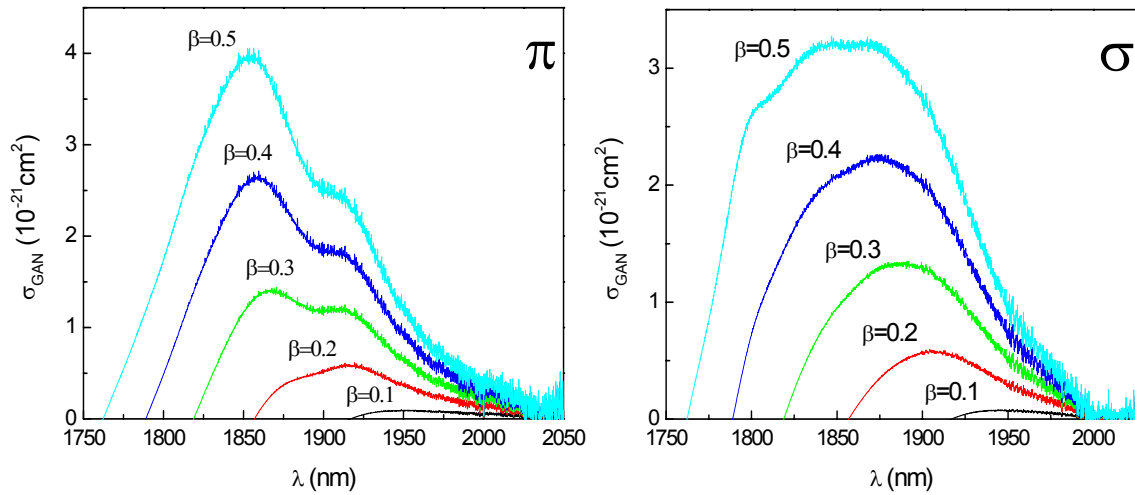
anchura a mitad de altura, es elevada al igual que en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , ascendiendo a unos 8 nm en  $\sigma$  y 30 nm en  $\pi$ , lo que supone un rango suficiente para bombear con diodo láser.

Por otra parte, la Figura 6.13 contiene la información necesaria para el cálculo de la sección eficaz de emisión de la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  mediante el método de reciprocidad. Los resultados se comparan con la fluorescencia experimental en la Figura 6.14. En este cálculo se han utilizado tanto las funciones de partición determinadas en la Tabla 6.5, como la energía de la transición entre los niveles  $^3\text{H}_6(0)$  y  $^3\text{F}_4(0)$  contenida en la misma tabla. El acuerdo entre la forma espectral de la sección eficaz de emisión calculada y la fotoluminiscencia es bueno. Los valores máximos de la sección eficaz de emisión son  $1.10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (a  $\lambda = 1847 \text{ nm}$  para  $\pi$ ) y  $1.22 \times 10^{-20}$  (a  $\lambda = 1796 \text{ nm}$  para  $\sigma$ ). La Figura 6.14 también incluye las secciones eficaces de absorción para una evaluación intuitiva del fenómeno de reabsorción de la fluorescencia.



**Figura 6.14.** Secciones eficaces de absorción ( $\sigma_A$ ) en línea discontinua, y emisión ( $\sigma_E$ ), en línea continua para la transición  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . Los puntos muestran la fotoluminiscencia experimental normalizada al valor máximo de  $\sigma_E$ .

La **Figura 6.15** presenta la sección eficaz de ganancia calculada separadamente para las polarizaciones  $\pi$  y  $\sigma$ . Las conclusiones a extraer de esta figura son similares al caso del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . Considerando una inversión de población  $\beta = 0.4$ , se observa por un lado una mayor extensión del rango de ganancia en  $\pi$  (unos 25 nm), y por otro, un mayor valor de pico de  $\sigma_{\text{GAN}}$  para la misma polarización ( $2.64 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  y  $2.24 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  para  $\pi$  y  $\sigma$  respectivamente), lo cual hace preveer un mejor rendimiento láser en la polarización  $\pi$ . El rango de sintonizabilidad en la región de  $1.95 \mu\text{m}$ , para el mismo valor de  $\beta$ , puede estimarse en más de 200 nm (unos 260 nm en  $\pi$  y unos 220 nm en  $\sigma$ ) y la longitud de onda del máximo se desplaza a valores menores con el aumento del factor de inversión de población.



**Figura 6.15.** Sección eficaz de ganancia para la emisión  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ .

### 6.2.2.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$

La Tabla 6.6 muestra los resultados de la aplicación del método de Judd-Ofelt tomando como base las medidas del coeficiente de absorción óptica mostradas en la Figura 6.13. Los resultados son cualitativamente similares al caso anterior del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , si bien el parámetro  $\Omega_2$ , característico de la covalencia de los enlaces del  $\text{Tm}^{3+}$ , aumenta ligeramente. De igual manera la Tabla 6.6 incluye las probabilidades de transición radiativa  $A_{JJ'}$ , el coeficiente de distribución de la luminiscencia  $\beta_{ij}$  y la vida media radiativa para los diversos multipletes de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ .

El resultado de la vida media radiativa del multiplete  $^3F_4$  se ha calculado adicionalmente por el método Fuchtbauer-Ladenburg siguiendo los pasos descritos en la sección 6.2.1.C. El resultado se ha incluido en la columna  $\tau_{\text{RAD}}(\text{F-L})$  de la Tabla 6.6.

Transición $^3H_6 \rightarrow ^{2S+1}L_J$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\Gamma_{\sigma}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27} \text{cm}^3$ )	$\Gamma_{\pi}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27} \text{cm}^3$ )	$f_{\text{DE,exp}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DE,calc}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DM}}$ ( $10^{-8}$ )
$^1D_2$	360	3.81	4.06	339	255	
$^1G_4$	471	5.54	4.61	266	202	
$^3F_2 + ^3F_3$	688	12.76	27.58	423	447	
$^3H_4$	795	40.54	36.38	700	675	
$^3H_5$	1210	38.73	36.95	294	286	63.74 ( $\sigma$ ) 63.75 ( $\pi$ )
$^1F_4$	1745	158.37	133.24	557	564	
$\Omega_{\lambda} (10^{-20} \text{cm}^2)$		$\Omega_2 = 9.48, \Omega_4 = 1.28, \Omega_6 = 1.36$				

Transición	$\bar{\lambda}$ (nm)	$A_{\text{ED+MD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{ij}$	$\tau_{\text{RAD}}(\text{JO})$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{RAD}}(\text{F-L})$ ( $\mu\text{s}$ )
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1493	629	1	16	
$^3\text{F}_2$	778	2282	4		
$^3\text{F}_3$	749	4098	7		
$^3\text{H}_4$	658	20955	34		
$^3\text{H}_5$	520	228	0		
$^3\text{F}_4$	452	19164	31		
$^3\text{H}_6$	363	14097	23		
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	1623	28	0	102	
$^3\text{F}_3$	1505	102	1		
$^3\text{H}_4$	1177	55	0		
$^3\text{H}_5$	775	1839	19		
$^3\text{F}_4$	648	4502	46		
$^3\text{H}_6$	480	3307	34		
$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$	20747	0	0	242	
$^3\text{H}_4$	4277	40	1		
$^3\text{H}_5$	1484	368	9		
$^3\text{F}_4$	1078	2526	61		
$^3\text{H}_6$	681	1203	29		
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5388	1	0	182	
$^3\text{H}_5$	1599	1154	21		
$^3\text{F}_4$	1137	794+130	15		
$^3\text{H}_6$	705	3412	64		
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	2273	108+20	3	241	
$^3\text{F}_4$	1441	323	8		
$^3\text{H}_6$	811	3703	89		
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$	3937	6	1	1623	
$^3\text{H}_6$	1260	514+97	99		
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1853	559	100	1790	1960

**Tabla 6.6.** Parámetros de desexcitación radiativa del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  calculados por los métodos JO y F-L.

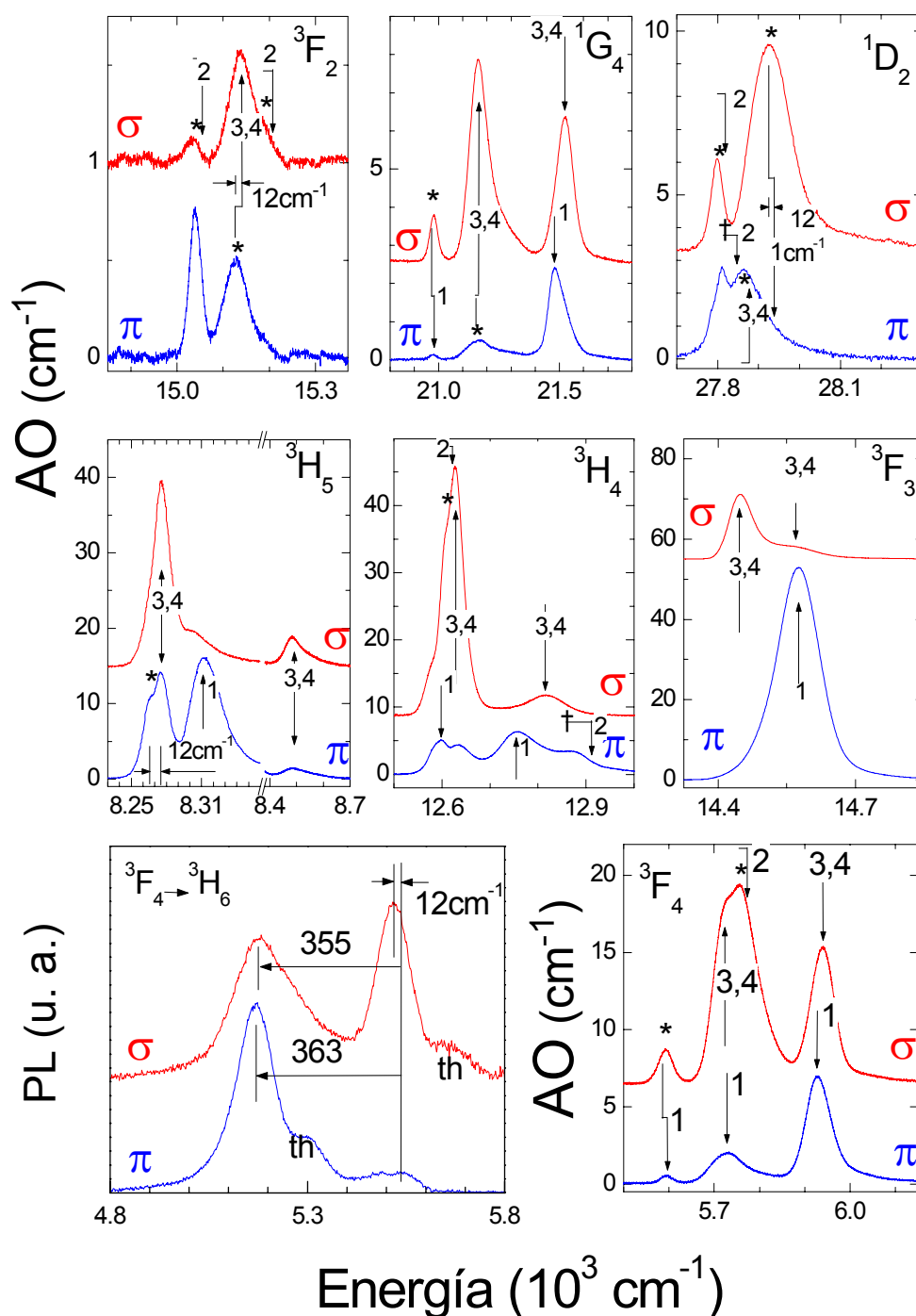
### 6.2.3. $\text{Tm}^{3+}$ EN $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

El Itrio, pese a no ser un elemento del grupo de los lantánidos, presenta en su estado de oxidación trivalente,  $\text{Y}^{3+}$ , uno de los radios iónicos (0.900 Å) más cercanos al  $\text{Tm}^{3+}$  (0.880 Å), claramente más próximo que el de otros lantánidos trivalentes como el  $\text{La}^{3+}$  (1.032 Å) o el  $\text{Gd}^{3+}$  (0.938 Å). Sólo el  $\text{Lu}^{3+}$  (0.861 Å), presenta una similitud parecida con el radio iónico del  $\text{Tm}^{3+}$ . Como resultado, la sustitución de  $\text{Y}^{3+}$  por  $\text{Tm}^{3+}$ , se espera que no produzca modificaciones drásticas en la red cristalina. Esto permite aumentar el límite de incorporación de dopante en la matriz.

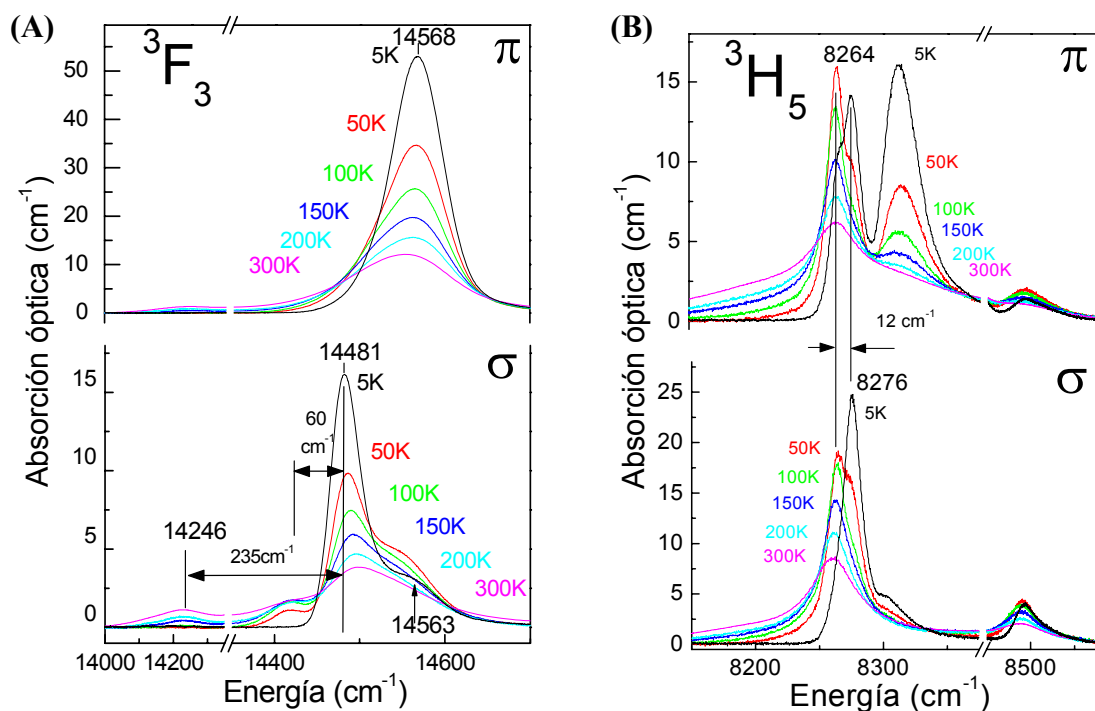
#### 6.2.3.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

El proceso de caracterización experimental y análisis, necesario para la determinación de la posición energética de los niveles Stark del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  es similar al detallado para los dos cristales anteriores.

La Figura 6.16 muestra los resultados de la medida de la absorción óptica y la fotoluminiscencia a 5 K. La Figura 6.17 incluye las medidas de la absorción óptica en progresión térmica para los multipletes  $^3F_3$  y  $^3H_5$ .



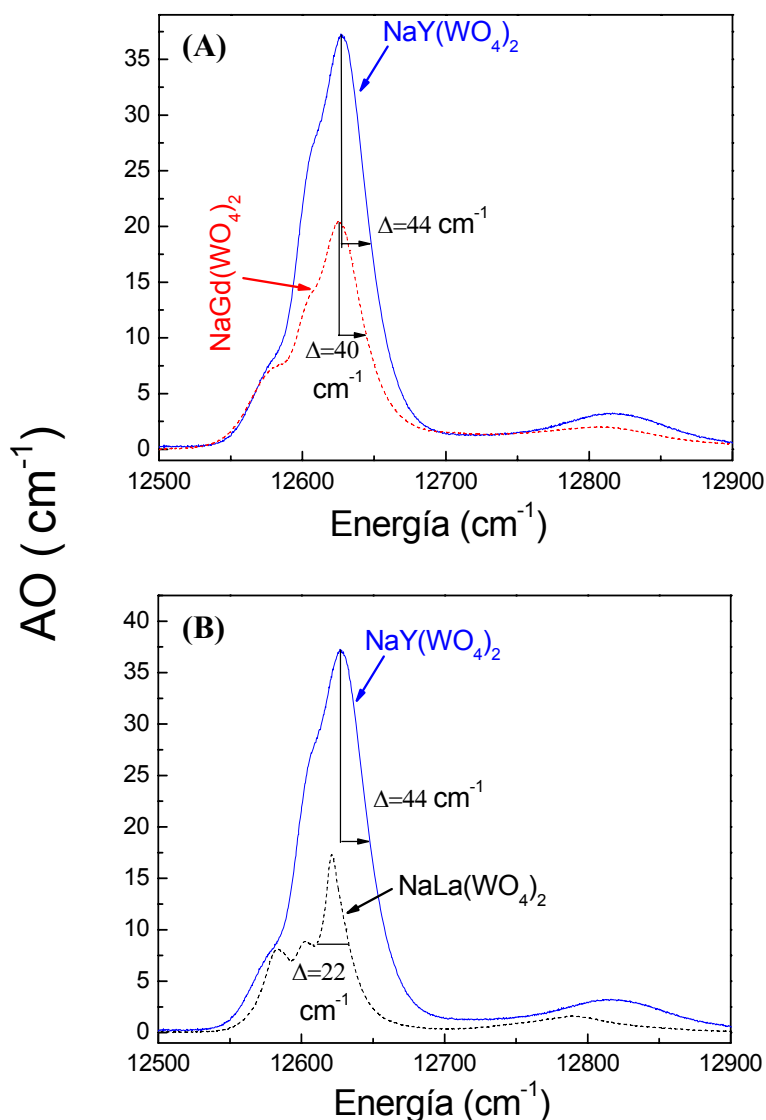
**Figura 6.16.** Medidas polarizadas de absorción óptica (AO)  $^3H_6 \rightarrow ^{2S+1}L_J$  y fotoluminiscencia (PL) de la transición  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , ambas a baja temperatura (5 K), del  $\text{Tm}^{3+}$  en monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ . Los espectros  $\sigma$  han sido desplazados verticalmente de manera arbitraria para facilitar la comprensión de la figura. Los símbolos se explican en el texto.



**Figura 6.17.** Evolución con la temperatura de la absorción óptica de las transiciones (A)  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  y (B)  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .

La fotoluminiscencia permite determinar tres niveles del multiplete  ${}^3\text{H}_6$  en 12, 355 y  $363\text{ cm}^{-1}$ . Como complemento para determinar los niveles de energía del estado fundamental se emplean las medidas de absorción óptica a diversas temperaturas. A partir de las transiciones  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  (Figura 6.17.A) se determinan dos niveles más en 60 y  $235\text{ cm}^{-1}$ . Igualmente a partir de las transiciones  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  (Figura 6.17.B) se obtiene una diferencia de  $12\text{ cm}^{-1}$  para el primer nivel excitado, que confirma el resultado obtenido por fotoluminiscencia.

Es interesante notar, que los factores de ocupación de los cationes  $\text{Na}^+$  e  $\text{Y}^{3+}$  en los dos sitios 2b y 2d del cristal  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  son  $\text{Na}^+/\text{Y}^{3+} = 0.67/0.33$  en el sitio 2d, y  $0.26/0.74$  en el sitio 2b, esto es, el reparto es incluso más preferencial que en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . A pesar de este hecho las bandas de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  son más anchas que en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y equivalentes a las observadas en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . En la Figura 6.18 se muestra el espectro correspondiente a la transición  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  en polarización  $\sigma$ , observándose la diferencia de anchuras descrita anteriormente para las tres matrices consideradas.



**Figura 6.18.** Espectros de AO a 5K en polarización  $\sigma$  relativos a la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , comparados para (A)  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , (B)  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . En las medidas de la anchura a mitad de altura de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  se incluye el resultado de multiplicar por 2 la semianchura de banda

El número total de niveles Stark determinados ha sido 35, esto es, algo menor que en el caso del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  donde algunas bandas se han definido mejor gracias a ser más estrechas.

La Tabla 6.7 incluye las energías de los niveles determinadas experimentalmente así como su comparación con los resultados de las energías calculadas mediante el uso de parámetros del Campo del Cristal.

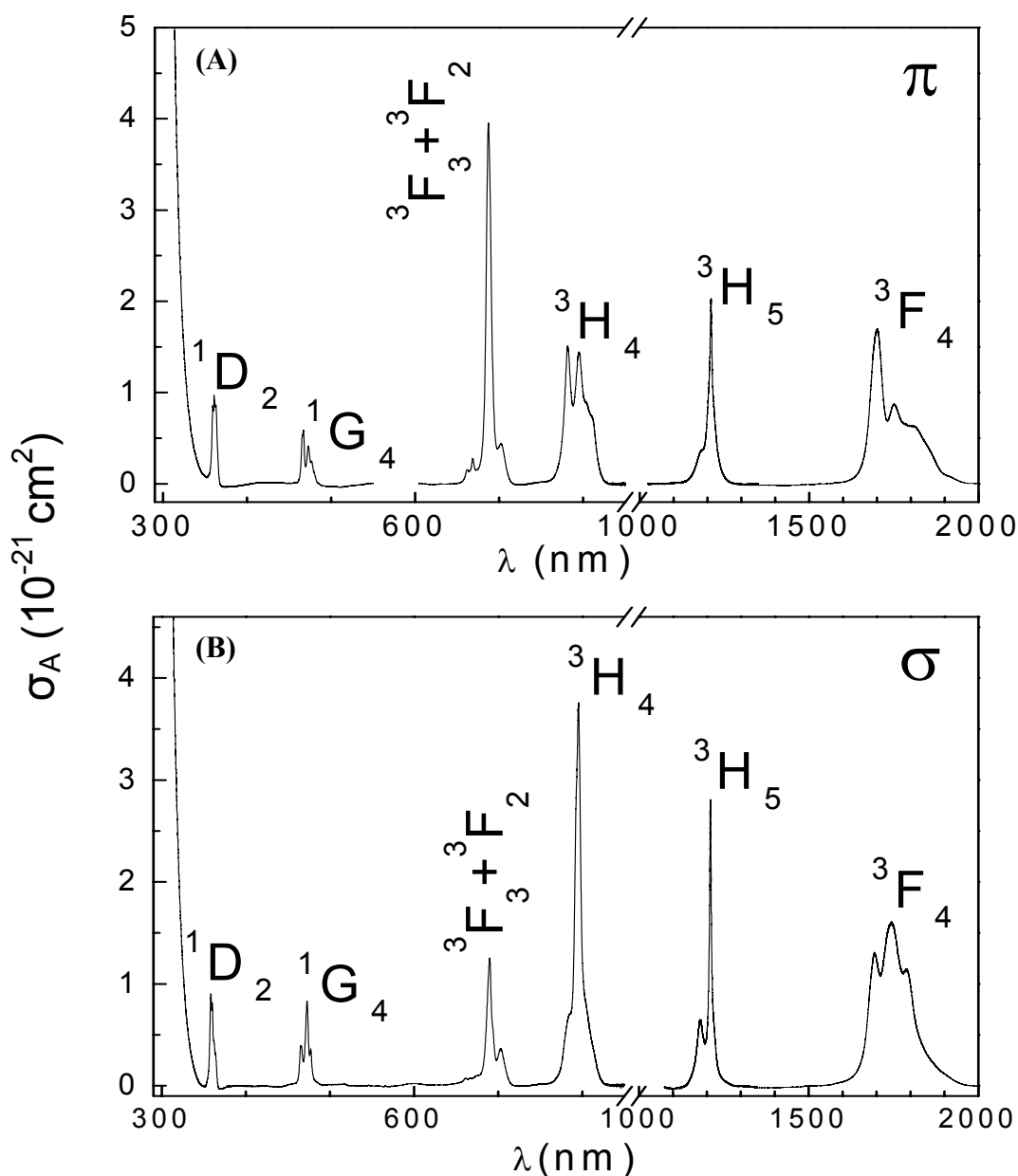
Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^3\text{H}_6$	5.580	$\Gamma_2$	0	-4	$^3\text{F}_3$		$\Gamma_{3,4}$	14481	14491
		$\Gamma_{3,4}$	12	17			$\Gamma_2$	-	14517
		$\Gamma_1$	60	36			$\Gamma_{3,4}$	14563	14558
		$\Gamma_2$	235	242			$\Gamma_2$	-	14563
		$\Gamma_2$	-	274			$\Gamma_1$	14568	14574
		$\Gamma_1$	-	322	$^3\text{F}_2$		$\Gamma_2$	15046	15054
		$\Gamma_{3,4}$	-	321			$\Gamma_{3,4}$	15136	15145
		$\Gamma_{3,4}$	355	366			$\Gamma_2$	15198	15178
		$\Gamma_1$	-	372			$\Gamma_1$	-	15220
		$\Gamma_2$	363	383	$^1\text{G}_4$	2.701	$\Gamma_1$	20980	20986
$^3\text{F}_4$	3.853	$\Gamma_1$	5595	5583			$\Gamma_{3,4}$	21163	21171
		$\Gamma_{3,4}$	5722	5726			$\Gamma_2$	-	21236
		$\Gamma_1$	5729	5733			$\Gamma_1$	-	21279
		$\Gamma_2$	5768	5774			$\Gamma_2$	-	21459
		$\Gamma_2$	-	5916			$\Gamma_1$	21482	21484
		$\Gamma_1$	5927	5914			$\Gamma_{3,4}$	21522	21515
		$\Gamma_{3,4}$	5938	5936	$^1\text{D}_2$	3.814	$\Gamma_2$	27809	27805
$^3\text{H}_5$		$\Gamma_2$	-	8279			$\Gamma_2$	27848	27853
		$\Gamma_{3,4}$	8275	8286			$\Gamma_{3,4}$	27877	27905
		$\Gamma_1$	8312	8296			$\Gamma_1$	27937	27911
		$\Gamma_{3,4}$	8484	8476					
		$\Gamma_2$	-	8519					
		$\Gamma_1$	-	8515					
		$\Gamma_{3,4}$	-	8528					
		$\Gamma_1$	-	8538					
$^3\text{H}_4$	5.451	$\Gamma_1$	12599	12606					
		$\Gamma_2$	12619	12616					
		$\Gamma_{3,4}$	12628	12636					
		$\Gamma_1$	12754	12744					
		$\Gamma_1$	-	12792					
		$\Gamma_{3,4}$	12814	12824					
		$\Gamma_2$	12917	12898					

**Tabla 6.7.** Niveles de energía medidos experimentalmente ( $E_{\text{EXP}}$ ) y calculados mediante la teoría del Campo del Cristal ( $E_{\text{CALC}}$ ) en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ . Se incluyen los valores de las funciones de partición ( $Z$ ) para multipletes involucrados en transiciones láser.

### 6.2.3.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

La medida de la absorción óptica polarizada a 300 K de las transiciones  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_J$  se ha utilizado para el cálculo de las secciones eficaces a temperatura ambiente. Para ello se ha empleado una muestra con una concentración de Tulio en el cristal de  $3.07 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ . La Figura 6.19 muestra los resultados obtenidos.

La sección eficaz de absorción del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  para la transición  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  alcanza unos valores máximos de  $3.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  ( $\lambda = 795 \text{ nm}$  en  $\sigma$ ) y  $1.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  ( $\lambda = 795 \text{ nm}$  en  $\pi$ ). Esto indica una mayor anisotropía de las propiedades ópticas del  $\text{Tm}^{3+}$  en este medio en comparación a los cristales presentados anteriormente.

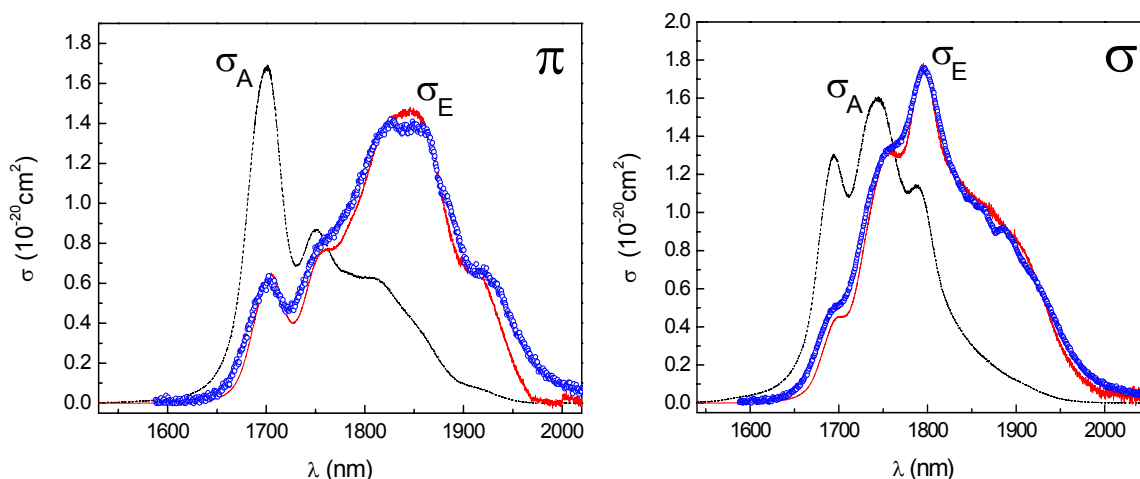


**Figura 6.19.** Sección eficaz de absorción polarizada  $\pi$  (A) y  $\sigma$  (B) a 300 K del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .

Las secciones eficaz de emisión ( $\sigma_E$ ) de la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  se han calculado siguiendo los pasos ya descritos para los cristales presentados anteriormente.

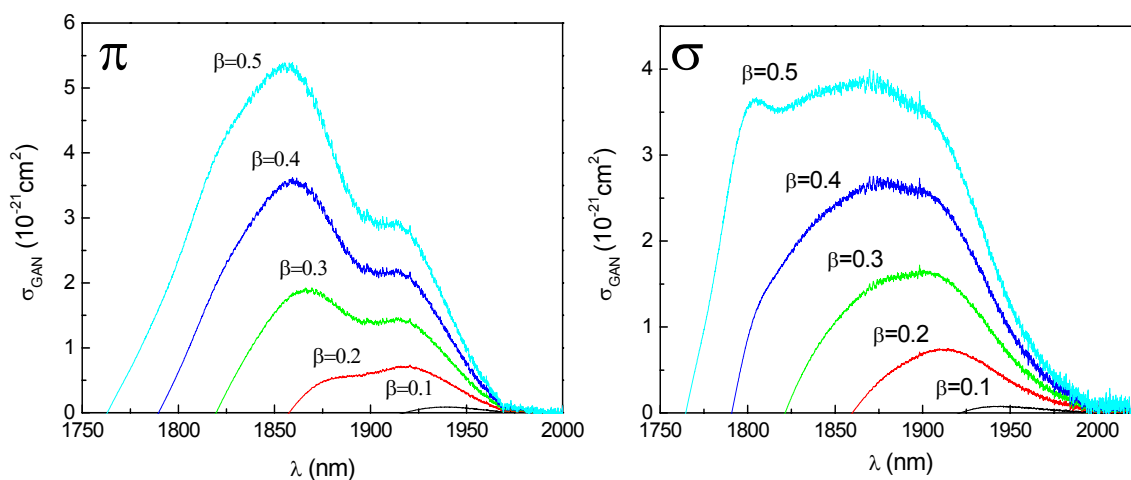


La Figura 6.20 presenta los resultados obtenidos, los cuales concuerdan bien con las medidas de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente, también incluidas en la figura junto con las secciones eficaces de absorción, a efectos de obtener una primera impresión de las regiones espectrales de solapamiento entre la absorción y la emisión. Los valores máximos de  $\sigma_{\text{EMI}}$  son  $1.454 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1848 \text{ nm}$  para la polarización  $\pi$  y  $1.763 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1795 \text{ nm}$  para la polarización  $\sigma$ .



**Figura 6.20.** Secciones eficaces de absorción ( $\sigma_A$ ), en línea discontinua y emisión ( $\sigma_E$ ), en línea continua para la transición  ${}^3\text{F}_4 \leftrightarrow {}^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ . Los puntos muestran la fotoluminiscencia experimental normalizada al valor máximo de  $\sigma_E$ .

La Figura 6.21 presenta las secciones eficaces de ganancia,  $\sigma_{\text{GAN}}$ . La sección de ganancia es superior en la polarización  $\pi$ . Suponiendo como en los cristales discutidos anteriormente un valor  $\beta = 0.4$  para el factor de inversión de población, los valores máximos que se obtienen son  $3.55 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  y  $2.65 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  para las polarizaciones  $\pi$  y  $\sigma$  respectivamente. Por tanto, la eficiencia láser esperable parece mejor en configuración  $\pi$ . En la estimación del rango de sintonía, no se aprecian grandes diferencias en función de la polarización. La sección eficaz de ganancia toma valores positivos entre 1789 y 1980 nm aproximadamente, lo que permite fijar el rango de sintonía en un máximo de unos 190 nm.



**Figura 6.21.** Sección eficaz de ganancia a 300 K del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  para distintos valores del coeficiente de inversión de población,  $\beta$ .

### 6.2.3.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

La Tabla 6.8 presenta los resultados de la aplicación de los métodos JO y Fuchtbauer-Ladenburg al análisis de la desexcitación electrónica desde los multipletes del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ . El parámetro fenomenológico  $\Omega_2$  aumenta respecto a los DW anteriores

Transición $^3\text{H}_6 \rightarrow ^2\text{S}+^1\text{L}_J$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\Gamma_{\sigma}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27} \text{cm}^3$ )	$\Gamma_{\pi}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27} \text{cm}^3$ )	$f_{\text{DE,exp}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DE,calc}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DM}}$ ( $10^{-8}$ )
$^1\text{D}_2$	360	5.57	5.44	481	452	
$^1\text{G}_4$	471	6.46	5.28	308	268	
$^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$	688	14.15	37.81	524	558	
$^3\text{H}_4$	795	45.55	43.87	806	808	
$^3\text{H}_5$	1210	52.19	47.82	393	357	54.04 ( $\sigma$ ) 54.26 ( $\pi$ )
$^1\text{F}_4$	1745	203.66	185.13	734	739	
$\Omega_k (10^{-20} \text{cm}^2)$		$\Omega_2 = 11.43, \Omega_4 = 2.64, \Omega_6 = 1.42$				

Transición	$\bar{\lambda}$ (nm)	$A_{\text{ED+MD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{ij}$	$\tau_{\text{RAD}}(\text{JO})$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{RAD}}(\text{F-L})$ ( $\mu\text{s}$ )
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1493	802	1	12	
$^3\text{F}_2$	778	3463	4.5		
$^3\text{F}_3$	749	5065	6		
$^3\text{H}_4$	658	25283	31		
$^3\text{H}_5$	520	245	0.5		
$^3\text{F}_4$	452	22074	27		
$^3\text{H}_6$	363	24541	30		
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	1623	42	0.5	85	
$^3\text{F}_3$	1505	123	1		
$^3\text{H}_4$	1177	67	0.5		
$^3\text{H}_5$	775	2046	17		
$^3\text{F}_4$	648	5176	44		
$^3\text{H}_6$	480	4351	37		
$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$	20747	0	0	204	
$^3\text{H}_4$	4277	43	1		
$^3\text{H}_5$	1484	493	10		
$^3\text{F}_4$	1078	3139	64		
$^3\text{H}_6$	681	1238	25		
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5388	1	0	142	
$^3\text{H}_5$	1599	1430	20		
$^3\text{F}_4$	1137	1102+129	18		
$^3\text{H}_6$	705	4397	62		
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	2273	123+18	3	202	
$^3\text{F}_4$	1441	401	8		
$^3\text{H}_6$	811	4402	89		
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$	3937	9	1	1338	
$^3\text{H}_6$	1260	635+103	99		
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1853	720	100	1390	1476

**Tabla 6.8.** Parámetros de desexcitación radiativa del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  calculados por los métodos JO y F-L.

#### 6.2.4. $\text{Tm}^{3+}$ EN $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$

Gracias a la proximidad de los radios iónicos del  $\text{Tm}^{3+}$  (0.880 Å) y del  $\text{Lu}^{3+}$  (0.860 Å), el doble wolframato de Sodio y Lutecio reúne, a priori, las mejores condiciones para ser dopado con Tulio. La mayor limitación de estos cristales reside en que su fundido es incongruente por lo que su crecimiento requiere el uso de técnicas de solución, tal como se explicó en la sección 4.4.2 del Capítulo IV. El menor radio iónico del  $\text{Lu}^{3+}$  con respecto a otros iones trivalentes usados como elementos constitucionales del cristal, tal como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  o  $\text{Y}^{3+}$  produce una reducción de los parámetros de red del cristal, ver Tabla 2.4. La mayor proximidad de los átomos vecinos anticipa que el  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  estará sometido a un campo cristalino más intenso que en los otros dobles wolframatos isoestructurales, lo que favorecerá un mayor desdoblamiento de sus niveles de energía. Por otra parte, los factores de ocupación son próximos a la distribución aleatoria del 50%, esto es  $\text{Na}^+/\text{Lu}^{3+} = 0.57/0.43$  en sitios  $2d$  y  $0.42/0.58$  en sitios  $2b$  lo que anticipa un ensanchamiento de sus bandas espectrales. En este apartado se introduce la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  siguiendo la metodología descrita en las páginas anteriores para los otros cristales.

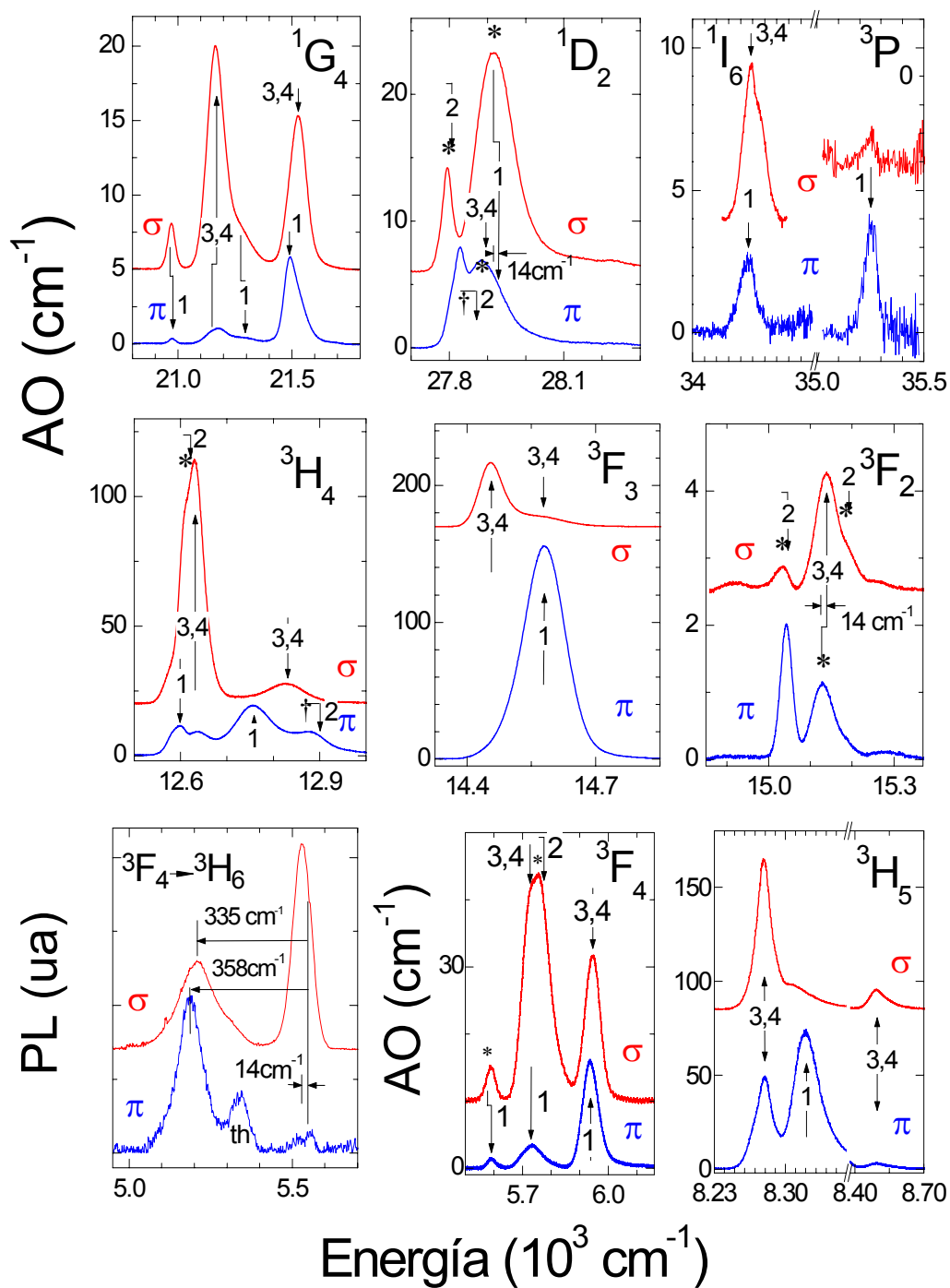
##### 6.2.4.A. Niveles de energía del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$

La Figura 6.22 muestra la absorción óptica polarizada a 5 K relativa a las transiciones electrónicas desde el multiplete fundamental  $^3\text{H}_6$  hasta los distintos multipletes excitados del  $\text{Tm}^{3+}$ , junto a la fotoluminiscencia a 5 K debida a la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ .

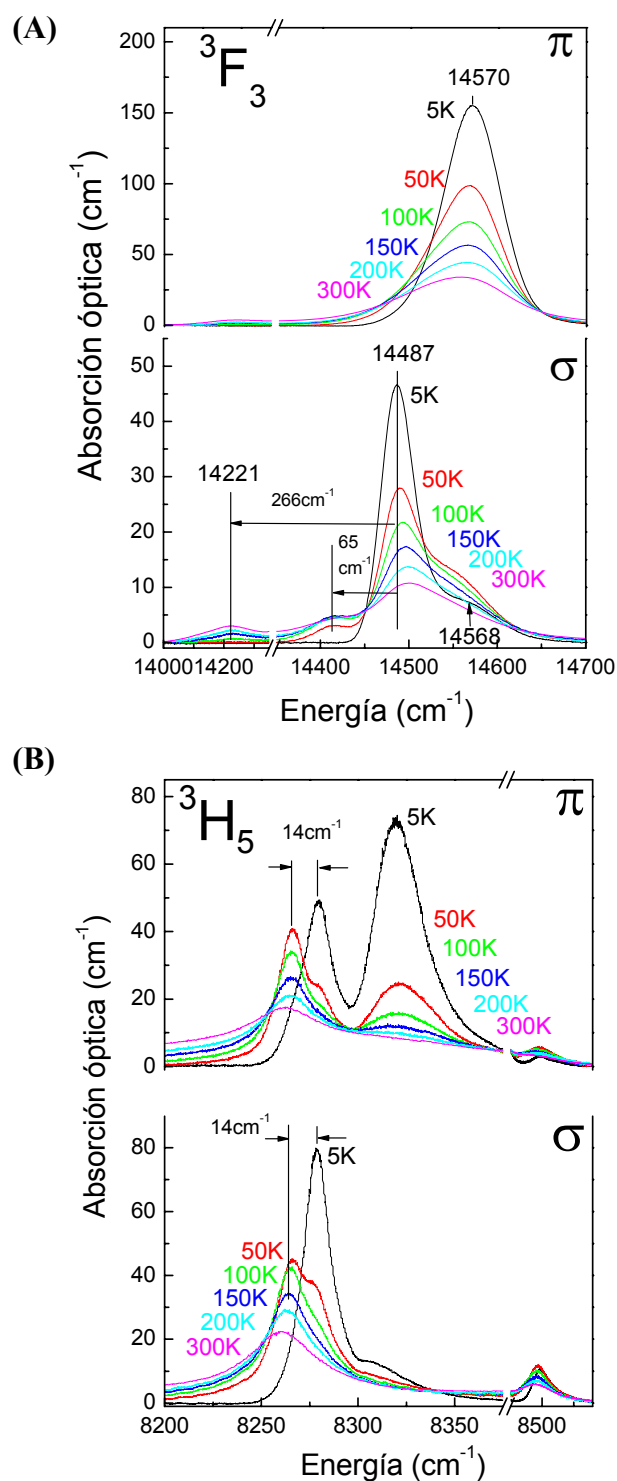
La particularidad más notable de la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  en el cristal con Lu reside en que permite identificar nuevas bandas gracias al desplazamiento de su borde de absorción al ultravioleta (a longitudes de onda inferiores a 290 nm). En particular permite identificar las transiciones  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{I}_6$  y  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{P}_0$  que son bandas poco intensas, y que en otros cristales del grupo de los dobles wolframatos tetragonales están ocultas por la absorción del cristal matriz. El número total de niveles Stark determinados experimentalmente son 39, lo cual es superior al resto de cristales aquí considerados. Tal como ya se discutió en la Introducción de este capítulo, la información relativa al multiplete  $^3\text{P}_0$  permite determinar la RI del nivel fundamental  $^3\text{H}_6(0)$  como  $\Gamma_2$  y a continuación asignar RI al resto de bandas observadas. Las bandas de absorción óptica observadas en la Figura 6.22 poseen a baja temperatura una anchura similar a la observada en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  o  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .

Las medidas de fotoluminiscencia incluidas en la Figura 6.22 permiten determinar tres niveles del multiplete fundamental en 14, 335 y 358  $\text{cm}^{-1}$ . A fin de aumentar la información experimental sobre el multiplete  $^3\text{H}_6$ , la Figura 6.23 presenta la evolución con la temperatura de los espectros de absorción óptica de los multipletes  $^3\text{F}_3$  y  $^3\text{H}_5$ . Estos últimos resultados permiten la determinación de nuevos niveles  $^3\text{H}_6(n)$  en 65 y 266  $\text{cm}^{-1}$ , así como la confirmación de la presencia del primer nivel excitado en 14  $\text{cm}^{-1}$ .

La Tabla 6.9 incluye todos los niveles Stark de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  determinados experimentalmente, así como su comparación con los niveles derivados de cálculos con modelos que consideran el efecto del Campo del Cristal. La combinación de ambos resultados ha permitido el cálculo de las funciones de partición para cada multiplete, incluidas en la misma tabla.



**Figura 6.22.** Medidas polarizadas de absorción óptica (AO)  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^{2S+1}\text{L}_J$  y fotoluminiscencia (FL) de la transición  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , ambas a 5 K, del  $\text{Tm}^{3+}$  en monocristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . Los espectros  $\sigma$  han sido desplazados verticalmente de manera arbitraria para facilitar la visión de la figura. Los símbolos se explican en el texto.



**Figura 6.23.** Evolución con la temperatura de la absorción óptica de las transiciones (A)  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  y (B)  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  de  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ .

Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nivel	Z	RI	$E_{\text{EXP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{CALC}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^3\text{H}_6$	5.507	$\Gamma_2$	0	-3	$^3\text{F}_3$		$\Gamma_{3,4}$	14487	14496
		$\Gamma_{3,4}$	14	21			$\Gamma_2$	-	14520
		$\Gamma_1$	65	43			$\Gamma_{3,4}$	14568	14564
		$\Gamma_2$	266	273			$\Gamma_2$	-	14566
		$\Gamma_2$	-	273			$\Gamma_1$	14570	14575
		$\Gamma_1$	-	331	$^3\text{F}_2$		$\Gamma_2$	15047	15057
		$\Gamma_{3,4}$	-	334			$\Gamma_{3,4}$	15139	15149
		$\Gamma_{3,4}$	335	334			$\Gamma_2$	15195	15186
		$\Gamma_1$	-	386			$\Gamma_1$	-	15226
		$\Gamma_2$	358	390	$^1\text{G}_4$	2.645	$\Gamma_1$	20979	20985
$^3\text{F}_4$	3.742	$\Gamma_1$	5591	5580			$\Gamma_{3,4}$	21164	21174
		$\Gamma_{3,4}$	5724	5724			$\Gamma_2$	-	21245
		$\Gamma_1$	5730	5757			$\Gamma_1$	21290	21286
		$\Gamma_2$	5771	5777			$\Gamma_2$	-	21489
		$\Gamma_2$	-	5933			$\Gamma_1$	21490	21490
		$\Gamma_1$	5933	5913			$\Gamma_{3,4}$	21527	21529
		$\Gamma_{3,4}$	5947	5941	$^1\text{D}_2$		$\Gamma_2$	27805	27811
$^3\text{H}_5$		$\Gamma_2$	-	8283			$\Gamma_2$	27874	27861
		$\Gamma_{3,4}$	8279	8290			$\Gamma_{3,4}$	27898	27911
		$\Gamma_1$	8319	8302			$\Gamma_1$	27927	27916
		$\Gamma_{3,4}$	8491	8478	$^1\text{I}_6$		$\Gamma_2$	-	34453
		$\Gamma_2$	-	8527			$\Gamma_{3,4}$	34486	34466
		$\Gamma_1$	-	8526			$\Gamma_1$	34464	34484
		$\Gamma_{3,4}$	-	8537			$\Gamma_1$	-	34642
		$\Gamma_1$	-	8552			$\Gamma_{3,4}$	-	34741
$^3\text{H}_4$	5.356	$\Gamma_1$	12599	12614			$\Gamma_2$	-	34961
		$\Gamma_2$	12621	12614			$\Gamma_1$	-	34887
		$\Gamma_{3,4}$	12630	12642			$\Gamma_{3,4}$	-	34896
		$\Gamma_1$	12757	12747			$\Gamma_2$	-	35082
		$\Gamma_1$	-	12797			$\Gamma_2$	-	35087
		$\Gamma_{3,4}$	12829	12837	$^3\text{P}_0$		$\Gamma_1$	35254	35256
		$\Gamma_2$	12921	12898					

**Tabla 6.9.** Niveles de energía medidos experimentalmente ( $E_{\text{EXP}}$ ) y calculados a partir de la teoría del Campo del Cristal ( $E_{\text{CALC}}$ ) en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ . Se incluyen las funciones de partición (Z) para los multipletes involucrados en transiciones láser.

#### 6.2.4.B. Determinación de las propiedades radiativas del $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$

Siguiendo los pasos de la presentación de resultados de los cristales anteriores, la Figura 6.24 muestra la sección eficaz de absorción polarizada a temperatura ambiente del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . Para la adquisición de estas medidas se han utilizado muestras de un cristal de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  con 10 mol% de Tulio ( $7.85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-1}$ ).

El máximo de la sección eficaz de absorción ( $\sigma_A$ ) de la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$  es  $\sigma_A = 3.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 795 \text{ nm}$  para la polarización  $\sigma$  y  $\sigma_A = 1.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 781 \text{ nm}$  para la polarización  $\pi$ . Estos resultados, junto con los equivalentes al cristal de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , muestran que estos dos wolframatos son los que presentan mayor grado de anisotropía, lo cual se manifiesta tanto en la variación de los espectros con la polarización de la luz, como en la separación espectral de la posición de los máximos.

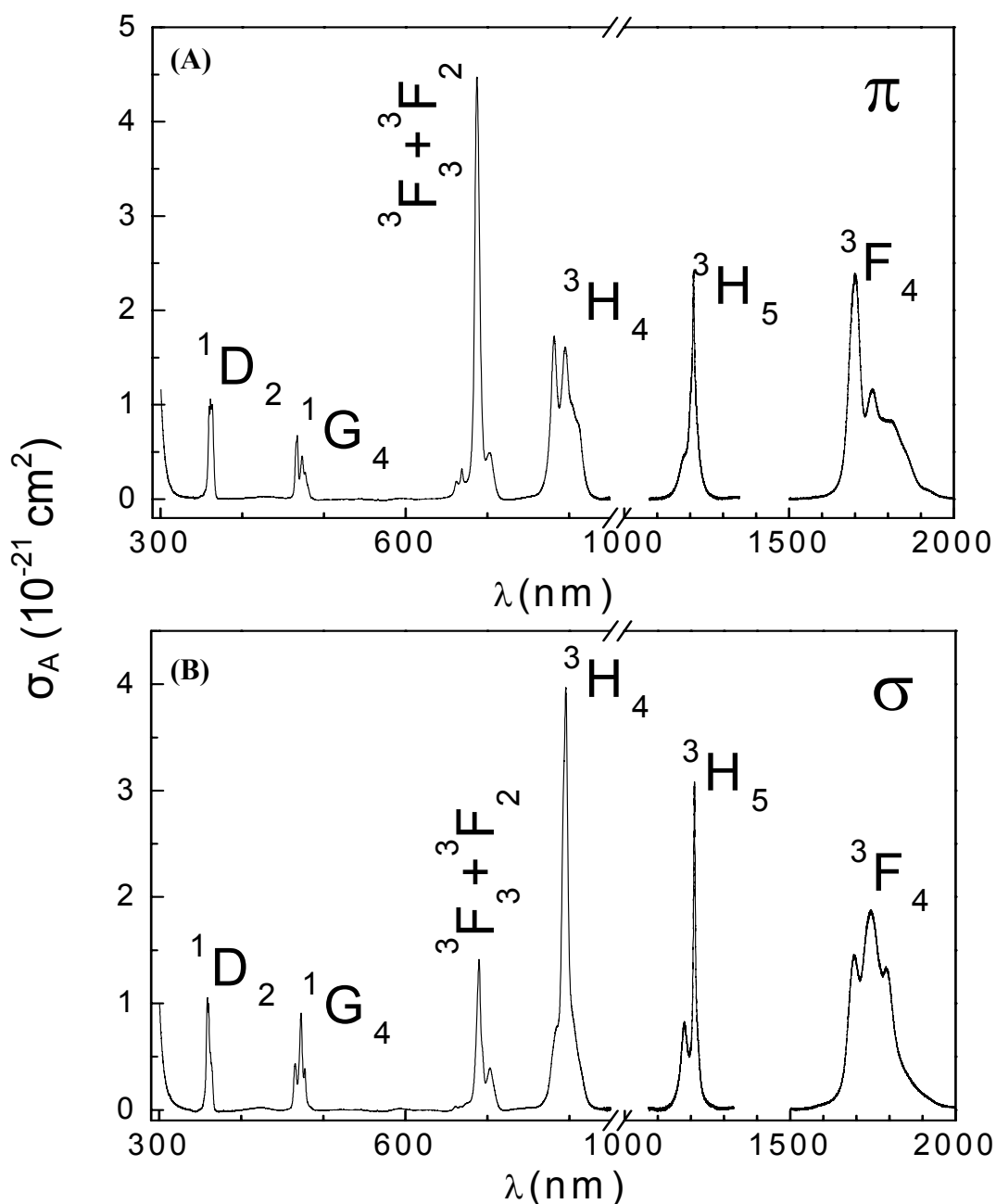
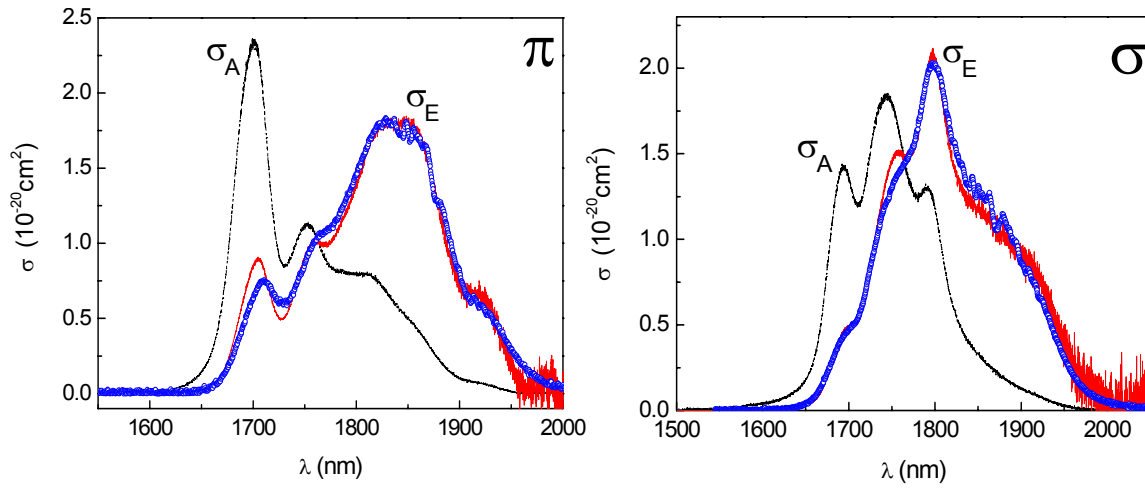


Figura 6.24. Sección eficaz de absorción polarizada  $\pi$  (A) y  $\sigma$  (B) a 300 K del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ .

Partiendo de la sección eficaz de absorción para la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , mostrada en la Figura 6.24, y de la información sobre los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  incluida en la Tabla 6.9 (funciones de partición de los niveles  $^3\text{H}_6$  y  $^3\text{F}_4$ , y la diferencia de energía entre los niveles cero de ambos multipletes) se calcula mediante el método de reciprocidad la sección eficaz de emisión para la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ . La Figura 6.25 muestra las gráficas de  $\sigma_E(\lambda)$ , junto a la fotoluminiscencia de la transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  normalizada al valor máximo de  $\sigma_E$  y la sección eficaz de absorción de la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$  a fin de observar el solapamiento entre la absorción y la emisión. La coincidencia entre la forma espectral de la sección eficaz de emisión y la fotoluminiscencia es buena y no presenta una reabsorción significativa. Esto es debido a que para la medida de la fotoluminiscencia se ha utilizado una muestra fina ( $200 \mu\text{m}$ ) y con baja concentración de Tulio.

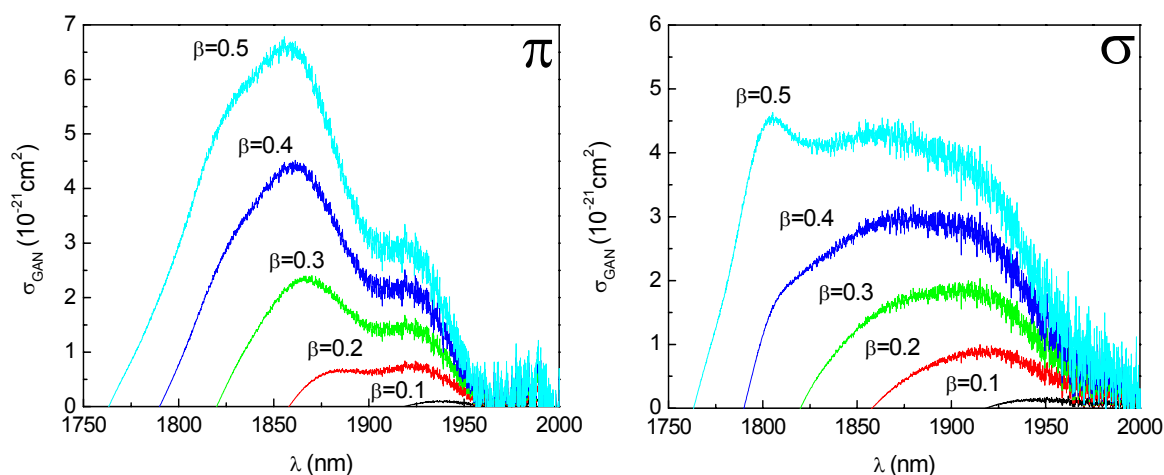


**Figura 6.25.** Secciones eficaces de absorción ( $\sigma_A$ ), línea discontinua, y emisión ( $\sigma_E$ ), línea continua, para la transición  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . Los puntos muestran la fotoluminiscencia experimental normalizada al valor máximo de  $\sigma_E$ .

Los valores máximos de la sección eficaz de emisión a temperatura ambiente son  $\sigma_E = 1.84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1848 \text{ nm}$  en polarización  $\pi$  y  $\sigma_E = 2.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1797 \text{ nm}$  para la polarización  $\sigma$ . Nuevamente, y comparando el solapamiento de las áreas por las bandas de absorción y emisión se repite el patrón comentado para los cristales anteriores, esto es, el solapamiento entre la absorción y la emisión es mayor en  $\sigma$  que en  $\pi$ . Por ello, a la hora de realizar el balance absorción-emisión, el resultado debería ser mejor en la polarización  $\pi$ .

La Figura 6.26 muestra mejor esta conclusión mediante la sección eficaz de ganancia para distintos valores del parámetro de inversión de población,  $\beta$ .





**Figura 6.26.** Sección eficaz de ganancia para la emisión  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ .

Considerando como en los casos anteriores  $\beta = 0.4$ , los valores máximos de la sección eficaz de ganancia, son  $\sigma_{\text{GAN}} = 4.42 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  en  $\lambda = 1860$  para la polarización  $\pi$  y  $\sigma_{\text{GAN}} = 3.00 \times 10^{-21}$  en  $\lambda = 1880 \text{ nm}$  para la polarización  $\sigma$ . Como ya se intuía de la Figura 6.25 la ganancia es mayor en la polarización  $\pi$ . Sin embargo, no se observan grandes diferencias en la extensión del rango de ganancia, que va desde  $\lambda = 1789$  a  $\lambda = 1969 \text{ nm}$  aproximadamente. Con este valor, se puede estimar un rango de sintonía de unos 180 nm para ambas polarizaciones.

#### 6.2.4.C. Vida media radiativa de los multipletes excitados de $\text{Tm}^{3+}$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$

La vida media radiativa del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  se calcula para los diversos multipletes mediante la teoría Judd-Ofelt (JO) partiendo de la absorción óptica mostrada en la Figura 6.24 y los índices de refracción calculados en la sección 6.1. Adicionalmente la vida media radiativa del multiplete  $^3\text{F}_4$  se calcula mediante el método de Fuchtbauer-Ladenburg (FL).

La Tabla 6.10 presenta los resultados obtenidos. Nuevamente se observa un valor alto del parámetro  $\Omega_2$  indicando cierto grado de covalencia en el enlace Tm-O. En comparación al resto de cristales presentados anteriormente las vidas medias en los multipletes excitados del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  resultan mayores.

Transición $^3\text{H}_6 \rightarrow ^2\text{S}+^1\text{L}_J$	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\Gamma_{\sigma}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27}\text{cm}^3$ )	$\Gamma_{\pi}/[\text{Tm}]$ ( $10^{-27}\text{cm}^3$ )	$f_{\text{DE,exp}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DE,calc}}$ ( $10^{-8}$ )	$f_{\text{DM}}$ ( $10^{-8}$ )
$^1\text{D}_2$	360	6.86	7.69	621	595	
$^1\text{G}_4$	471	7.59	6.45	366	331	
$^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$	688	15.55	45.16	604	663	
$^3\text{H}_4$	795	53.42	51.33	944	959	
$^3\text{H}_5^*$	1210	64.55	63.71	498	429	54.81 ( $\sigma$ ) 54.73 ( $\pi$ )
$^1\text{F}_4$	1745	249.14	232.32	902	910	
$\Omega_{\lambda}$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )		$\Omega_2 = 13.42, \Omega_4 = 3.51, \Omega_6 = 1.52.$				

Transición	$\bar{\lambda}$ (nm)	$A_{\text{ED+MD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{ij}$	$\tau_{\text{RAD}}(\text{JO})$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\text{RAD}}(\text{F-L})$ ( $\mu\text{s}$ )
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1493	1020	1	9.6	
$^3\text{F}_2$	778	4576	4		
$^3\text{F}_3$	749	6325	6		
$^3\text{H}_4$	658	31337	30		
$^3\text{H}_5$	520	283	0		
$^3\text{F}_4$	452	26929	26		
$^3\text{H}_6$	363	33580	33		
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	1623	55	0.5	69	
$^3\text{F}_3$	1505	151	1		
$^3\text{H}_4$	1177	82	0.5		
$^3\text{H}_5$	775	2426	17		
$^3\text{F}_4$	648	6267	43		
$^3\text{H}_6$	480	5555	38		
$^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$	20747	0	0	166	
$^3\text{H}_4$	4277	59	1		
$^3\text{H}_5$	1484	625	11		
$^3\text{F}_4$	1078	3931	65		
$^3\text{H}_6$	681	1399	23		
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	5388	1	0	113	
$^3\text{H}_5$	1599	1808	21		
$^3\text{F}_4$	1137	1419+134	17		
$^3\text{H}_6$	705	5457	62		
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	2273	151+19	3	165	
$^3\text{F}_4$	1441	503	8		
$^3\text{H}_6$	811	5390	89		
$^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_4$	3937	14	1	1099	
$^3\text{H}_6$	1260	789+107	99		
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	1853	926	100	1080	1250

**Tabla 6.10.** Parámetros de desexcitación radiativa del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  calculados por los métodos JO y F-L.

### 6.3. DINÁMICA DE LA FLUORESCENCIA DEL $\text{Tm}^{3+}$

El  $\text{Tm}^{3+}$  posee cuatro multipletes que intervienen en diversas transiciones capaces de generar emisión estimulada:  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_4$ . A continuación se presentan los resultados de la dinámica de la población electrónica excitada a estos multipletes. Esencialmente se caracteriza el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia en función de la temperatura y de la concentración de Tulio.

Dado que las bandas de emisión son similares (aparte de ligeras modificaciones en las anchuras espectrales) en los cuatro cristales considerados como matrices del Tulio,  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{T} = \text{Y, La, Gd o Lu}$ ), las características de la fotoluminiscencia se presentarán para el cristal  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y posteriormente se analizará el comportamiento del decaimiento de la fotoluminiscencia para los otros cristales.

La vida media radiativa de cada multiplete del  $\text{Tm}^{3+}$  puede aproximarse mediante la medida de la vida media experimental en muestras de muy baja concentración de Tulio (de manera que el efecto de las interacciones  $\text{Tm-Tm}$  sea muy reducido) y obteniendo los resultados a muy baja temperatura (de forma que se minimicen las relajaciones intraiónicas multifonónicas). A pesar de estos esfuerzos la vida media experimental puede resultar inferior a la vida media radiativa debido a posibles interacciones del  $\text{Tm}$  con otros defectos del cristal. De esta forma la comparación de los cálculos presentados en las secciones anteriores de este Capítulo con los resultados experimentales permite concluir sobre la bondad de los cálculos realizados y cuantificar las relajaciones no radiativas.

La medida de la vida media de un multiplete requiere una selección cuidadosa de las longitudes de onda de excitación y de emisión. Si es posible, el multiplete debe ser excitado resonantemente a los niveles Stark de mayor energía y observar la desexcitación desde el nivel Stark con energía menor del multiplete. De este modo se evitan posibles contribuciones e incertidumbres debidas a la relajación desde multipletes de energía superior que eventualmente pudieran tener vidas medias más largas. Por el contrario la longitud de onda de emisión debe seleccionarse de manera no resonante, para que no exista reabsorción de la emisión que induciría un alargamiento que no es representativo de la dinámica real de desexcitación y por otra parte debe asegurarse que la banda de emisión proviene efectivamente del multiplete que se desea caracterizar. Esto es, que no existan contribuciones de luminiscencia proveniente de la desexcitación desde multipletes de energía menor que se han poblado mediante la cascada de desexcitación tanto radiativa como no radiativa.

La Figura 6.27 presenta la luminiscencia a temperatura ambiente despolarizada de los cuatro multipletes del Tulio antes mencionados ( $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_4$ ). La Tabla 6.11 resume las condiciones de excitación y emisión utilizadas para la medida de las vidas medias de los diferentes multipletes. A continuación se describen los criterios de selección de estas condiciones.

La luminiscencia del multiplete  $^1\text{D}_2$  (Figura 6.27.A) fue excitada con la emisión láser a  $\approx 360$  nm de un colorante PBD y se detectó con un fotomultiplicador Hamamatsu refrigerado. La emisión más intensa se observa en 454 nm y corresponde a la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ . Las transiciones  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{H}_4$  se observan con mucha menor intensidad (menos de dos ordenes de magnitud) y las transiciones  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$  no han sido observadas. La emisión en 454 nm del multiplete  $^1\text{D}_2$  podría solapar con la emisión resonante del multiplete  $^1\text{G}_4$ . Por ello resulta importante determinar la fotoluminiscencia de este multiplete.

La Figura 6.27.B presenta la fotoluminiscencia del multiplete  $^1\text{G}_4$  excitada resonantemente en 465 nm. La emisión resonante  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  comienza en 473 nm y el

primer máximo se observa en 478 nm. En consecuencia, la emisión  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  aparece libre de una contribución significativa del multiplete  $^1G_4$ . De hecho, la transición resonante  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  aparece como una pequeña banda aproximadamente 200 veces menos intensa que la emisión principal del multiplete  $^1D_2$ , véase la Figura 6.27.A. Adicionalmente a la emisión resonante  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , la luminiscencia del multiplete presenta dos bandas de emisión correspondientes a las transiciones  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  con máximo en 642 nm y  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  con máximo en 788 nm. Esta segunda banda solapa fuertemente la emisión del multiplete  $^3H_4$ . En consecuencia, para las medidas de vida media se ha elegido la desexcitación  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  en 642 nm.

La excitación a los multipletes  $^3F_2$  y  $^3F_3$  no ha producido ninguna emisión detectable a temperatura ambiente. Muy probablemente, esto es debido a la relajación no radiativa entre estos multipletes y el  $^3H_4$ . De hecho la escasa diferencia de energía entre estos multipletes establecida en la Tabla 6.7, y de valor  $470 \text{ cm}^{-1}$  para  $^3F_2 - ^3F_3$  y  $1610 \text{ cm}^{-1}$  para  $^3F_3 - ^3H_4$ , requiere la creación de sólo uno o dos fonones respectivamente para cubrir la diferencia de energía, por lo que la relajación multifonónica es probable.

La Figura 6.27.C presenta la emisión despolarizada a temperatura ambiente del multiplete  $^3H_4$ . Por un lado se observa la emisión resonante  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  cuyo primer máximo está en 795 nm y que se extiende más allá de 815 nm. Esto confirma que la emisión  $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$  no resulta conveniente para la medida de la vida media del multiplete  $^1G_4$  ya que podría contener contribución del multiplete  $^3H_4$  con una vida media radiativa bastante superior a la de  $^1G_4$ , ver Tabla 6.8. Aparte de la emisión al estado fundamental, el multiplete  $^3H_4$  presenta la emisión  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  con un máximo en 1480 nm que resulta conveniente para el análisis de la desexcitación de este multiplete.

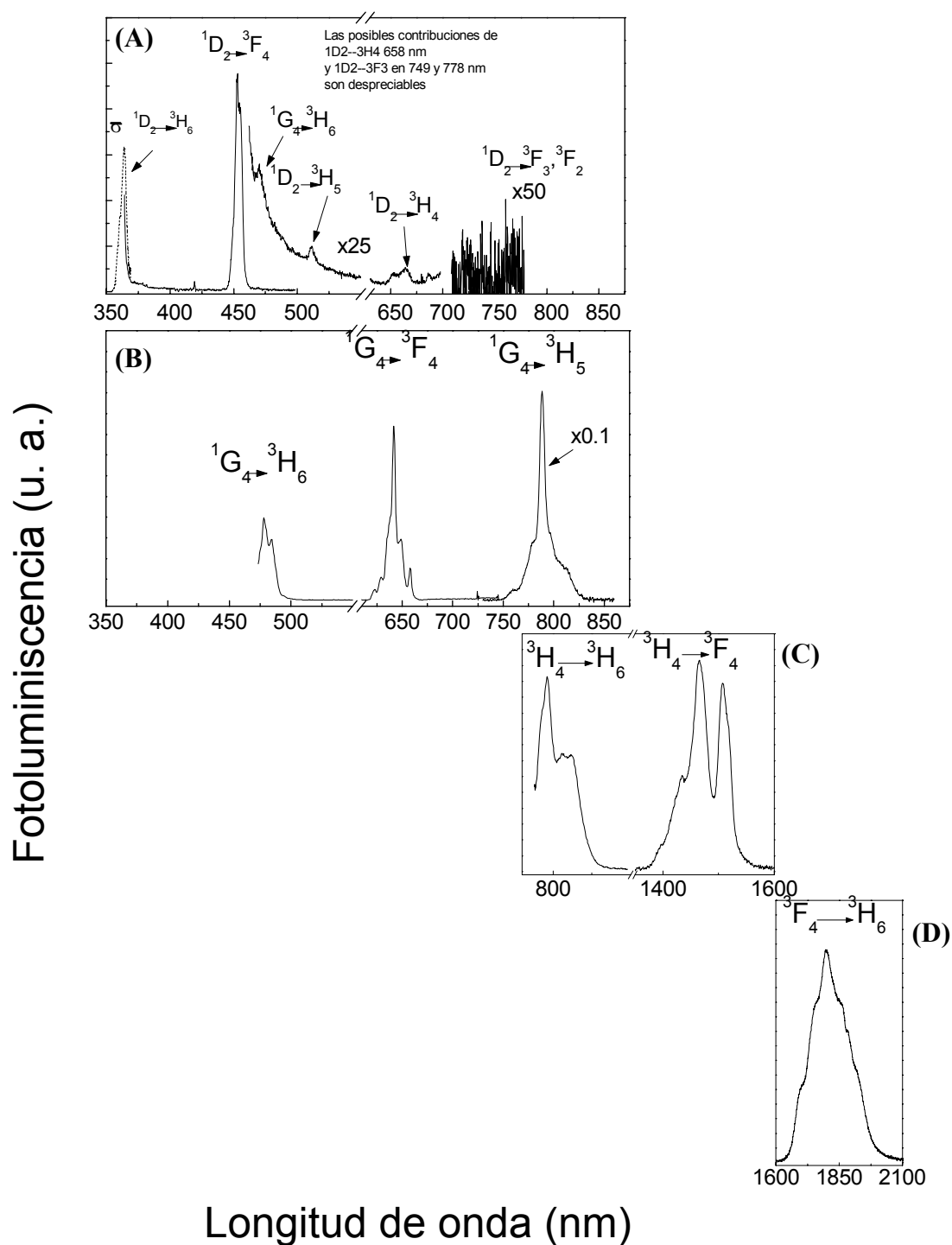
Por su parte, la desexcitación del multiplete  $^3F_4$  sólo puede observarse a través del único canal de desexcitación radiativa, la transición  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , cuyo máximo de emisión se produce en 1850 nm. Ahora bien, debido a que no se dispone de fuentes adecuadas para el bombeo resonante de este multiplete, la excitación se ha realizado a través del multiplete  $^3H_4$  en 796 nm.

$^{2S+1}L_J$	$\lambda_{\text{EXC}}$ (nm)	Fuente	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	Detector
$^1D_2$	360	Colorante PBD	452	Fotomultiplicador InGaAs, mod R2658
$^1G_4$	472	MOPO	665	Fotomultiplicador InGaAs, mod R2658
$^3H_4$	796	MOPO	1504	Fotomultiplicador, InP/InGaAs mod H9170-75
$^3F_4$	796	MOPO	1850	InSb fotovoltáico, mod P5968-060

**Tabla 6.11.** Condiciones experimentales de excitación y detección utilizadas para las medidas de vidas medias del  $\text{Tm}^{3+}$  en cristales de dobles wolfratos de Sodio.

$^{2S+1}L_J$	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )			
	NaGdW:Tm [Tm]= $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	NaLaW:Tm [Tm]= $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	NaYW:Tm [Tm]= $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	NaLuW:Tm [Tm]= $5.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$^1D_2$	5.52	5.45	5.33	5.45
$^1G_4$	117	132	124	98
$^3H_4$	203	220	231	182
$^3F_4$	1850	2050	2841	2440

**Tabla 6.12.** Resumen de la vida media experimental obtenida a baja temperatura ( $\approx 11 \text{ K}$ ) para diversos multipletes de  $\text{Tm}^{3+}$  en monocristales de dobles wolfratos de Sodio con la mínima concentración de Tulio disponible. **Notas:** La notación NaTW se emplea para designar los compuestos  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ .

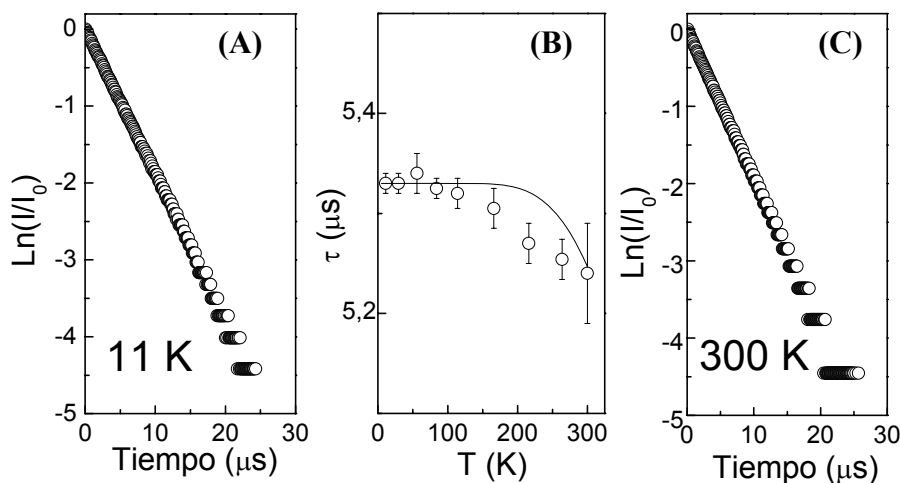


**Figura 6.27.** Fotoluminiscencia despolariada a temperatura ambiente de  $\text{NaY(WO}_4)_2:0.2\text{at\%Tm}$ . **(A)** Emisiones observadas tras la excitación resonante de  $^1\text{D}_2$ ,  $\lambda = 364$  nm. La línea discontinua representa la sección eficaz de emisión  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  promediada en la polarización. **(B)** Emisiones observadas tras la excitación resonante de  $^1\text{G}_4$ ,  $\lambda = 465$  nm. **(C)** Emisiones observadas tras la excitación resonante de  $^3\text{H}_4$ ,  $\lambda = 782$  nm. **(D)** Emisión del multiplete  $^3\text{F}_4$  observadas tras la excitación de  $^3\text{H}_4$ ,  $\lambda = 796$  nm.

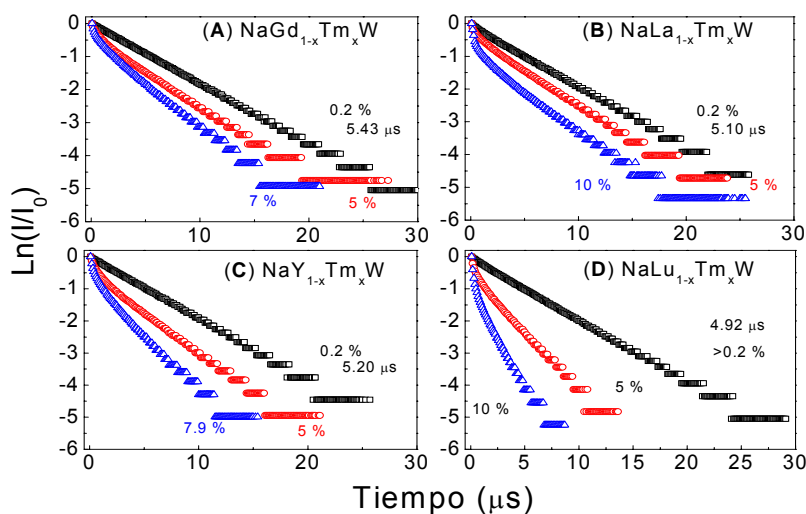
### 6.3.1. DETERMINACIÓN DE LA VIDA MEDIA

#### 6.3.1.A. $^1D_2$

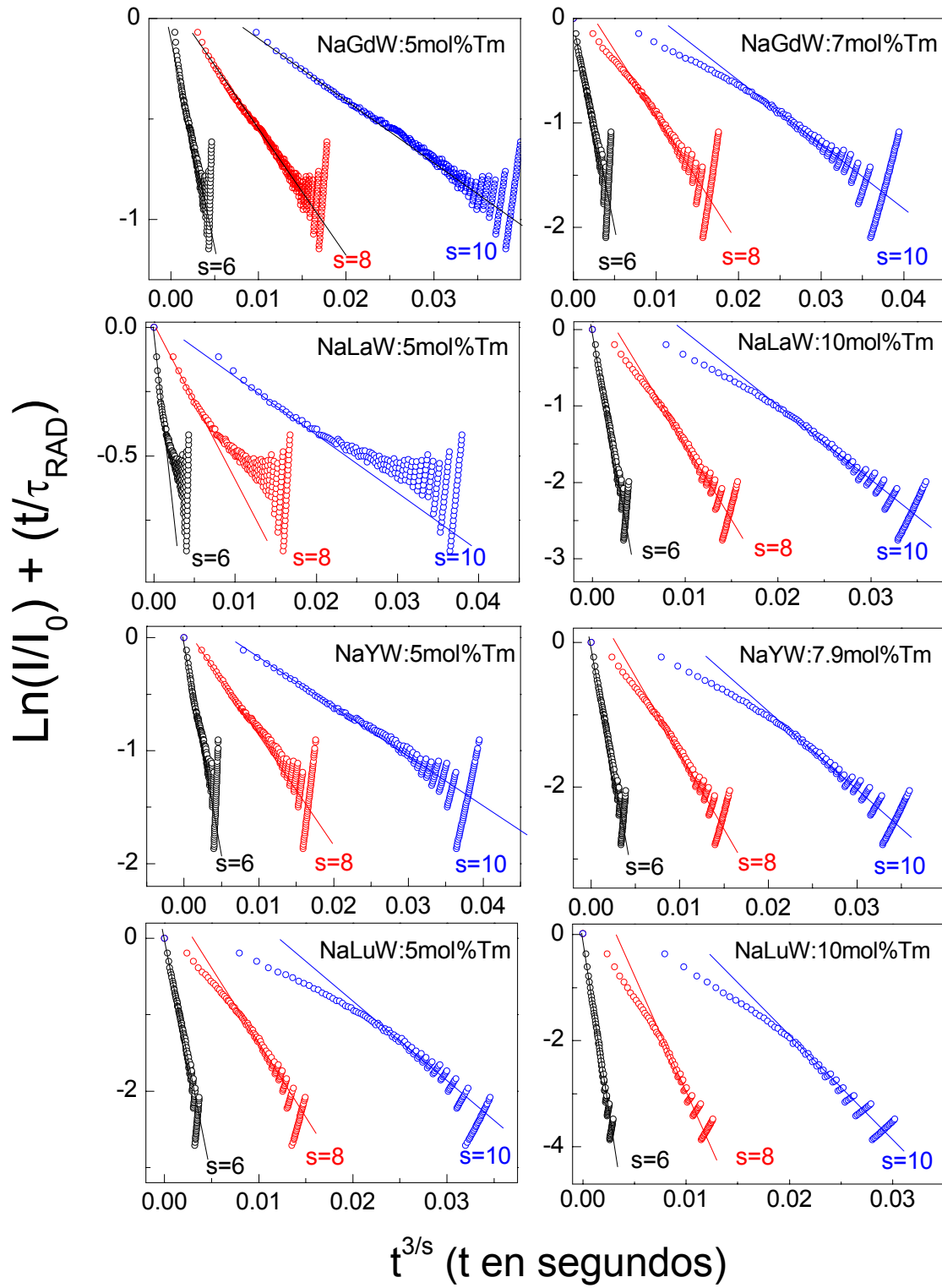
La vida media del multiplete  $^1D_2$  se ha obtenido de acuerdo a las condiciones de la Tabla 6.11. La Figura 6.28 muestra la dependencia con la temperatura del decaimiento de la intensidad de la fotoluminiscencia. Tanto a 11 K como a temperatura ambiente el decaimiento de la luminiscencia es exponencial, ver Figuras 6.28 A y C respectivamente. El tiempo de vida media aumenta al reducir la temperatura hasta aproximadamente 80 K. A temperaturas inferiores y dentro de la incertidumbre experimental no se observan cambios (ver Figura 6.28.B) Este comportamiento de la dependencia de la vida media del multiplete  $^1D_2$  se aproxima aceptablemente mediante el modelo de relajación multifonónica descrito en la sección 3.3.1, suponiendo la emisión de  $\sim 5$  fonones de energía  $\hbar\omega = 1200 \text{ cm}^{-1}$  por electrón. La Tabla 6.12 recoge los tiempos de vida media del multiplete  $^1D_2$  obtenidos a 11 K en dobles wolfratos con baja concentración de Tulio.



**Figura 6.28.**  $\text{NaY(WO}_4)_2:0.2 \text{ mol\%Tm}^{3+}$ . Cinéticas de decaimiento de la fluorescencia del multiplete  $^1D_2$  excitada en  $\lambda = 360 \text{ nm}$  y observada en  $\lambda = 452 \text{ nm}$  a 11 K (A) y 300 K (C). (B) Evolución con la temperatura de la vida media experimental de  $^1D_2$  (puntos) y ajuste al modelo de relajación multifonónica con emisión de  $\sim 5$  fonones de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (línea).



**Figura 6.29.** Cinéticas de decaimiento a temperatura ambiente del multiplete  $^1D_2$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en cuatro dobles wolfratos monocristalinos para concentraciones molares de  $\text{Tm}^{3+}$  creciente.



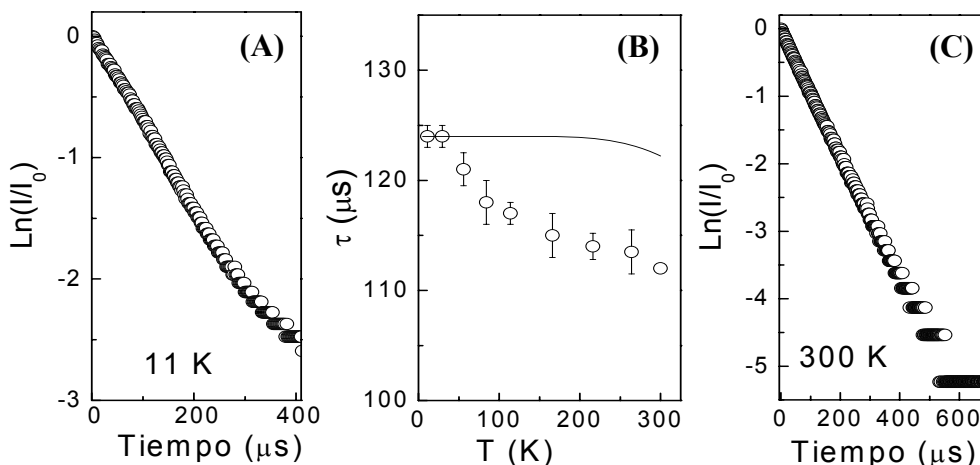
**Figura 6.30.** Representación del modelo de Inokuti-Hirayama aplicada a la desexcitación a 300 K del multiplete  $^1D_2$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en los cuatro cristales de dobles wolframatos.

Mientras que a baja concentración de Tulio,  $[\text{Tm}] \approx 0.2 \text{ mol\%}$ , la cinética de decaimiento del multiplete  $^1\text{D}_2$  siempre aparece exponencial, al aumentar la concentración de Tulio el carácter exponencial del decaimiento se pierde y los tiempos de decaimiento se acortan considerablemente (Figura 6.29). Este comportamiento puede explicarse como resultado de la interacción entre iones  $\text{Tm}^{3+}$ . Esta interacción es descrita por el modelo de Inokuti-Hirayama, ver sección 3.3.2.A. La Figura 6.30 muestra las representaciones  $\text{Ln}(I/I_0) + (t/\tau_{\text{RAD}})$  frente a  $t^{3/s}$  de la Ecuación 3.53, para los valores de  $s$  correspondientes a distintas interacciones, ver Tabla 3.6. Puede observarse que con el aumento de concentración se obtienen representaciones lineales generalmente para  $s = 6$ , esto es, para las interacciones dipolo-dipolo que son usualmente las más fuertes entre los lantánidos trivalentes.

En resumen la comparación entre los resultados experimentales obtenidos y los resultados del cálculo JO (Tablas 6.4, 6.6, 6.8 y 6.10) muestran que la vida media experimental del multiplete  $^1\text{D}_2$  obtenida a 11 K en muestras de baja concentración de Tulio, es inferior a la vida media radiativa calculada mediante el formalismo JO. La eficiencia cuántica ( $\eta = \tau_{\text{EXP}}(11\text{K})/\tau_{\text{RAD}}$ ) depende del cristal considerado y oscila entre el 30 y el 50%. La dinámica de desexcitación del multiplete  $^1\text{D}_2$  está esencialmente controlada por la desexcitación multifonónica al multiplete  $^1\text{G}_4$  y por las interacciones entre iones  $\text{Tm}^{3+}$  vecinos al aumentar la concentración de Tulio en el cristal.

### 6.3.1.B. $^1\text{G}_4$

Las condiciones de medida de la vida media del multiplete  $^1\text{G}_4$  se resumieron en la Tabla 6.11. La Figura 6.31 presenta los resultados obtenidos. A 11 K el decaimiento de la intensidad de la fluorescencia de las muestras menos concentradas presenta un comportamiento exponencial, ver Figura 6.31A. Al aumentar la temperatura hasta 300 K la vida media se reduce ligeramente, ver Figuras 6.31 B y C.



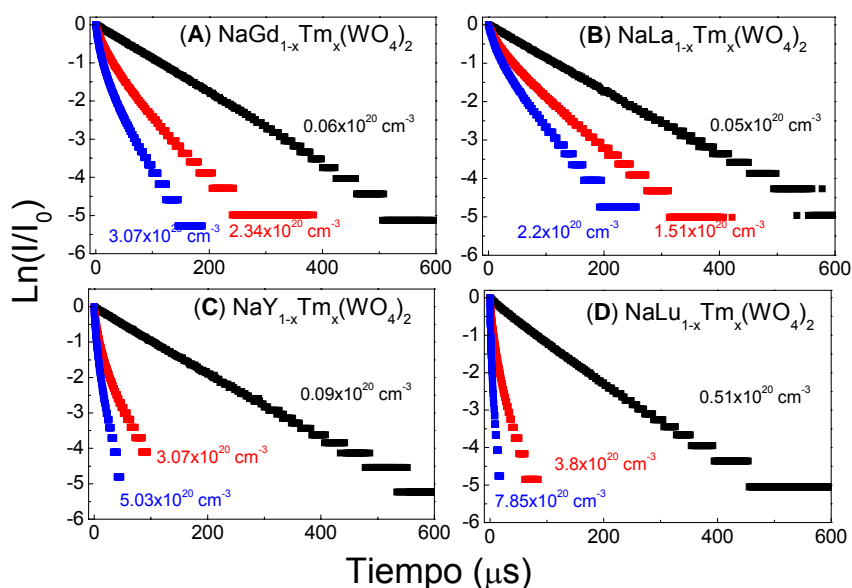
**Figura 6.31.**  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:0.2 \text{ mol\%Tm}$ . Cinéticas de decaimiento de la fluorescencia del multiplete  $^1\text{G}_4$  excitada en  $\lambda = 472 \text{ nm}$  y observada en  $\lambda = 665 \text{ nm}$  a 11K (A) y 300 K (C). (B) Evolución con la temperatura de la vida media del multiplete  $^1\text{G}_4$  (puntos) y ajuste al modelo de relajación multifonónica con emisión de 4.8 fonones de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (línea).



Tomando como ejemplo el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , la vida media varía desde  $124 \mu\text{s}$  a  $11 \text{ K}$  hasta  $111 \mu\text{s}$  a  $300 \text{ K}$ . Este comportamiento no puede explicarse en base a una desexcitación multifonónica.

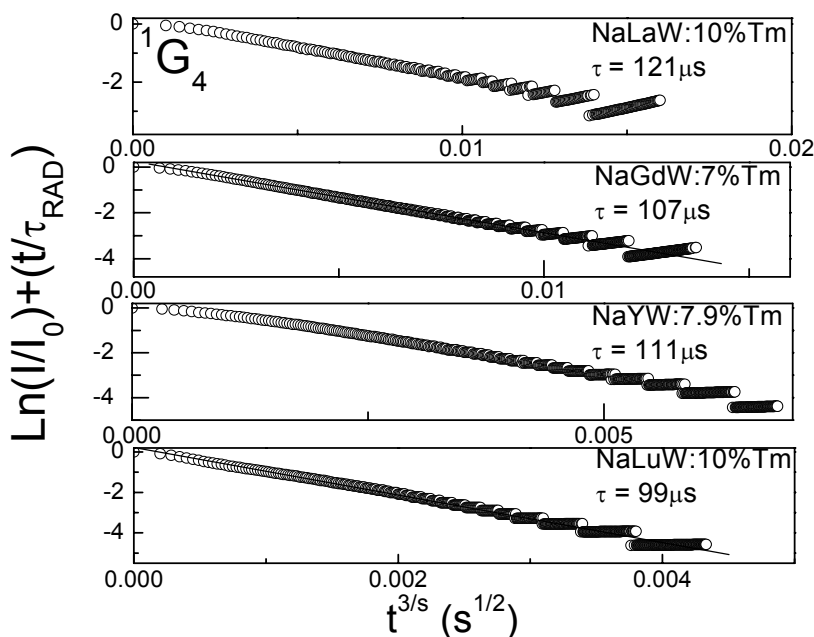
La línea continua de la Figura 6.31.B presenta el comportamiento esperado para una relajación que implique la emisión de 4.8 fonones de la energía máxima de los dobles wolframatos, i.e.  $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Evidentemente la variación esperada para la desexcitación multifonónica es mucho menor que la variación observada experimentalmente. Esta baja probabilidad de relajación multifonónica es compatible con el amplio “gap” de energía entre el multiplete  $^1\text{G}_4$  y su inmediato inferior,  $^3\text{F}_2$ .

Al aumentar la concentración de Tulio en los cristales, los decaimientos observados a temperatura ambiente son claramente más rápidos que en las muestras de muy baja concentración, pero además los decaimientos ya no son exponenciales simples. (Figura 6.32).



**Figura 6.32.** Cinéticas de decaimiento a temperatura ambiente del multiplete  $^1\text{G}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en cuatro dobles wolframatos monocristalinos para concentraciones de Tulio crecientes.

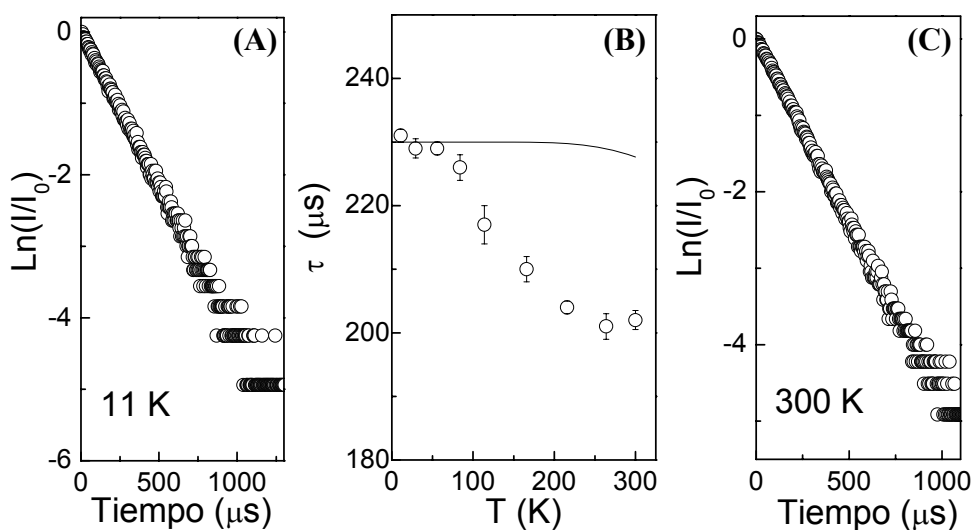
La Figura 6.33 muestra la representación  $\text{Ln}(I/I_0) + (t/\tau_R)$  frente a  $t^{3/s}$  característica del modelo de Inokuti-Hirayama (Ecuación 3.53) para los decaimientos a temperatura ambiente de la intensidad luminiscente del multiplete  $^1\text{G}_4$  en los cristales más concentrados, en la hipótesis de una interacción dipolo-dipolo,  $s = 6$ . Las representaciones presentan una linealidad aceptable que se deteriora cuando se realizan con  $s = 8$  o  $s = 10$ . Parece pues que la dinámica del multiplete  $^1\text{G}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en dobles wolframatos está esencialmente determinada por las interacciones Tm-Tm. Sin embargo resulta claro que el decaimiento multifonónico al nivel  $^3\text{F}_2$  no da cuenta adecuadamente de la variación de la vida media con la temperatura.



**Figura 6.33.** Aplicación del modelo de Inokuti-Hirayama (en la hipótesis de interacciones dipolo-dipolo,  $s = 6$ ) a la evolución temporal de la intensidad luminiscente a 300 K del multiplete  $^1G_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en diversos monocristales de DW de Sodio. **Notas:** Los porcentajes indican concentración molar de Tulio.

### 6.3.1.C. $^3H_4$

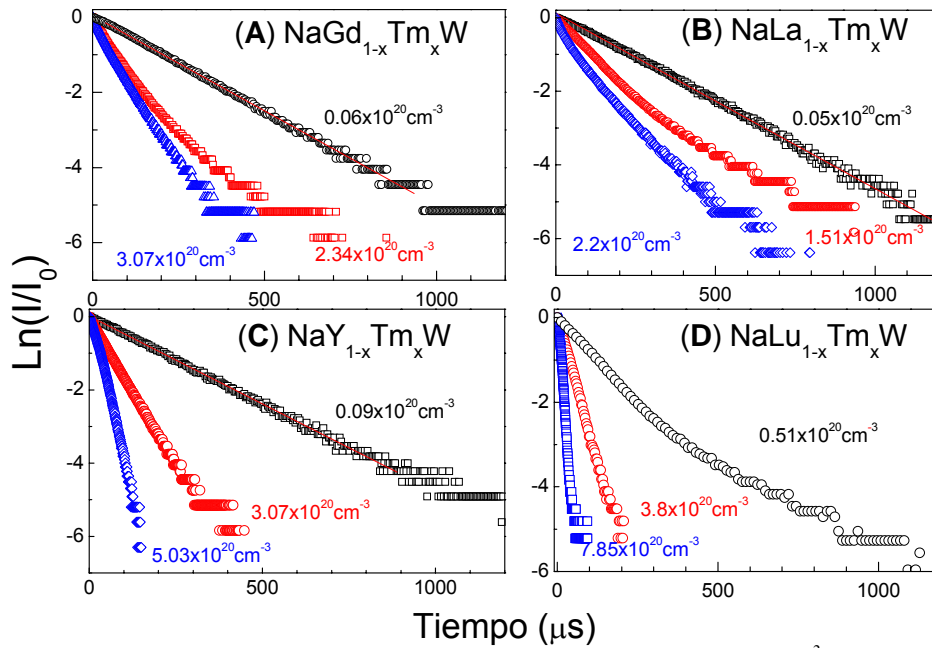
La Figura 6.34 presenta los resultados experimentales obtenidos para el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ . Al igual que en los multipletes descritos anteriormente, la cinética de decaimiento del multiplete  $^3H_4$  en muestras con muy baja concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  ( $<1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) presenta un comportamiento exponencial, tanto a 5 K como a temperatura ambiente, ver Figuras 6.34A, 6.34C y 6.35. Sin embargo, el decaimiento del multiplete  $^3H_4$  observado a temperatura ambiente en los cristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  con menor concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  disponible, no es una exponencial simple, ver Figura 6.35. Esta diferencia debe atribuirse a la mayor concentración de Tm en estos cristales.



**Figura 6.34.**  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:0.2 \text{ mol}\% \text{Tm}$ . Cinética de decaimiento de la fluorescencia del multiplete  $^3H_4$  excitado en  $\lambda = 796 \text{ nm}$  y observada en  $\lambda = 1504 \text{ nm}$  a 11K (A) y 300 K (C). (B) Evolución con la temperatura de la vida media del multiplete  $^3H_4$  (puntos) y ajuste al modelo de relajación multifonónica con emisión de 3.4 fonones de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (línea).

La vida media del multiplete  $^3\text{H}_4$  observada en muestras de baja concentración tiene una marcada dependencia con la temperatura. En  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$  su valor a temperatura ambiente, 202  $\mu\text{s}$ , aumenta hasta que aparentemente se satura a 80 K en un valor próximo a 230  $\mu\text{s}$ . Esta dependencia con la temperatura no puede asignarse a la relajación multifonónica entre los multipletes  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{H}_5$ , distantes aproximadamente 4100  $\text{cm}^{-1}$ , ver Tabla 6.7. La Figura 6.34.B muestra la contribución esperable de la relajación multifonónica para la emisión de 3.4 fonones con la energía máxima del  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta fuerte dependencia de la vida media del multiplete  $^3\text{H}_4$  con la temperatura también ha sido observada en  $\text{LiLuF}_4:\text{Tm}$  y en vidrios calcogenuros (20Ge-5Ga-10Sb-65S:Tm) dopados con Tulio.<sup>32</sup> El origen de esta fuerte dependencia térmica no está completamente claro.



**Figura 6.35.** Cinéticas de decaimiento a temperatura ambiente del multiplete  $^3\text{H}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en cuatro dobles wolframatos tetragonales para concentraciones de Tulio crecientes.

El aumento de la concentración de Tulio en los cristales considerados causa la pérdida del comportamiento exponencial del decaimiento luminiscente del multiplete  $^3\text{H}_4$ , ver Figura 6.35. El decaimiento se hace más rápido para los cristales con mayor concentración de dopante, como por ejemplo  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  ( $[\text{Tm}] = 5.03 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) o  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  ( $[\text{Tm}] = 7.85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Este hecho se explica en términos de una fuerte interacción entre iones  $\text{Tm}^{3+}$  vecinos causante de un mecanismo de relajación cruzada entre los multipletes  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{H}_6$  dando como resultado dos electrones excitados en el multiplete  $^3\text{F}_4$ .

Este mecanismo, esencial para la operación eficiente de la transición láser  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , está activado por la difusión de la excitación entre los multipletes  $^3\text{H}_4$ , ver sección 3.3.2. Esta difusión se pone de manifiesto en el carácter exponencial que presentan los decaimientos fluorescentes de las muestras con concentración de Tulio superior a  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La distancia media entre iones puede expresarse como:

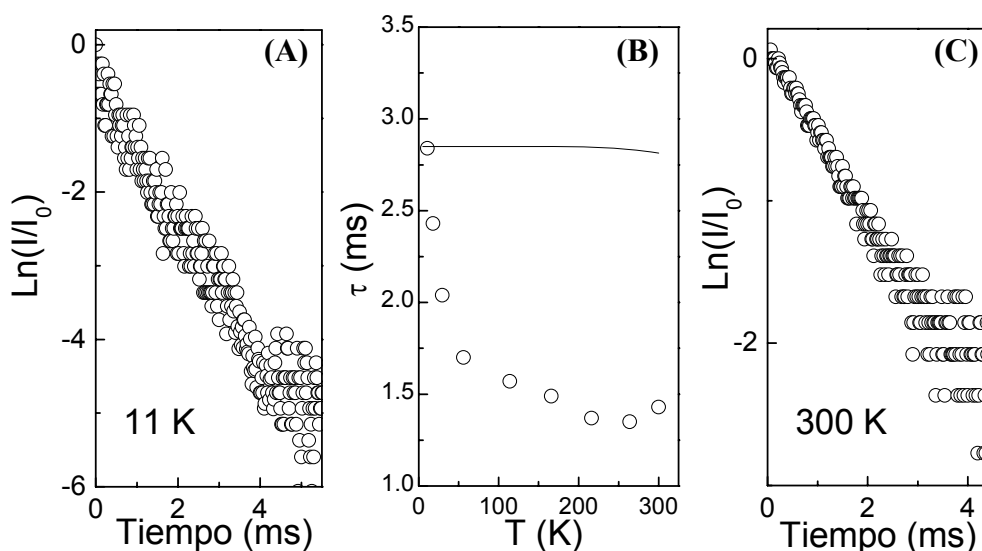
$$\bar{r} = \left[ \frac{4\pi[\text{Tm}]}{3} \right]^{-1/3} \quad (6.3)$$

De la ecuación anterior, se deduce que el umbral de activación para la difusión se produce para una distancia media entre iones de  $\text{Tm}^{3+}$  inferior a  $13 \text{ \AA}$ .

### 6.3.1.D. $^3\text{F}_4$

La medida experimental de la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$  presenta diversas dificultades. En primer lugar, con los medios experimentales disponibles no ha sido posible la excitación resonante de este multiplete. Se ha optado pues, por la excitación del multiplete  $^3\text{H}_4$  y observar la desexcitación  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ . Esta estrategia parece adecuada ya que la vida media radiativa del multiplete  $^3\text{H}_4$  estimada por el análisis Judd Ofelt, ver Tabla 6.8, es claramente inferior a la del multiplete  $^3\text{F}_4$ . No obstante, la emisión  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  solapa espectralmente con la absorción  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$  lo que conduce al aumento del tiempo de decaimiento medido experimentalmente. Para mitigar este último efecto, se han utilizado las muestras disponibles en cada cristal con menor concentración de  $\text{Tm}^{3+}$  y además se han preparado láminas de aproximadamente  $200 \mu\text{m}$  de espesor. Los decaimientos observados en estas condiciones presentan inicialmente un aumento de la intensidad que corresponde al tiempo de carga del multiplete  $^3\text{F}_4$  desde el multiplete  $^3\text{H}_4$ .

La Figura 6.36 muestra que la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$  posee un comportamiento fuertemente dependiente con la temperatura. En muestras de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:0.2 \text{ mol\%Tm}$  los decaimientos son siempre exponenciales. La vida media a  $300 \text{ K}$ ,  $\tau \approx 1370 \mu\text{s}$ , aumenta hasta  $\tau = 2840 \mu\text{s}$  a  $11 \text{ K}$ , si bien no se observa saturación, por lo que presumiblemente aún se podría esperar cierto aumento a temperaturas inferiores. La Figura 6.36.B muestra la dependencia esperada en el caso del  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  para la contribución de la transición no radiativa entre ambos multipletes con emisión de  $4.3$  fonones con energía  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Evidentemente, la fuerte dependencia térmica de la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$  no corresponde al decaimiento multifonónico entre los dos multipletes implicados,  $^3\text{F}_4$  y  $^3\text{H}_6$ . Al igual que en el caso anterior del multiplete  $^3\text{H}_4$  el origen de esta fuerte dependencia térmica no está totalmente claro, aunque también se ha observado en otros cristales y vidrios dopados con Tulio.



**Figura 6.36.**  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:0.2 \text{ mol\%Tm}$ . Cinética de decaimiento de la fluorescencia del multiplete  $^3\text{F}_4$  excitada a  $\lambda = 796 \text{ nm}$  y observada en  $\lambda = 1850 \text{ nm}$  a  $11 \text{ K}$  (A) y  $300 \text{ K}$  (C). (B) Evolución con la temperatura de la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$  (puntos) y ajuste al modelo de relajación multifonónica con emisión de  $4.3$  fonones de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (línea).

La Tabla 6.12 incluye los resultados de la vida media a baja temperatura del multiplete  $^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  para los cristales con la concentración de dopante más baja disponible. El fenómeno de reabsorción de la fluorescencia ya mencionado impide la medida correcta de la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$  cuando la concentración de Tulio en la muestra sobrepasa el nivel de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Debido a esto las medidas de vida media a 300 K del multiplete  $^3\text{F}_4$  en cristales con alta concentración de Tulio se han realizado empleando el método del “*pin hole*” en la Universidad de Hamburgo usando láminas de unas 200  $\mu\text{m}$  de espesor. Los resultados de las constantes de decaimiento obtenidas presentaron buena linealidad con el diámetro de la apertura utilizada, con diámetro desde 2.5 mm hasta 0.5 mm, con un intervalo de 0.2 mm. La vida media de cada muestra se obtuvo por extrapolación de los resultados obtenidos a diámetro cero.

La Tabla 6.13 muestra estos resultados. No existe un comportamiento único para todos los cristales analizados. A menudo la vida media obtenida aumenta con la concentración de Tulio y posteriormente disminuye, caso del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  y del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ . Este comportamiento podría ser debido a una competencia entre el alargamiento de la constante de decaimiento debido a la reabsorción de la emisión y la disminución de la vida media asociada a las interacciones Tm-Tm. Sin embargo para el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  se observa la situación inversa, esto es, la vida media primero disminuye y luego aumenta. Quizás la única conclusión que se puede obtener de estos resultados es que el método del *pin hole* aunque mejora la certeza de los medidas no permite eliminar completamente los efectos de reabsorción de la emisión.

[Tm] at/cm <sup>3</sup>	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) a 300 K			
	NaGdW:Tm	NaLaW:Tm	NaYW:Tm	NaLuW:Tm
$5 \times 10^{18}$		1338		
$6 \times 10^{18}$	1256			
$9 \times 10^{18}$			1375	
$5.1 \times 10^{19}$				1175
$1.50 \times 10^{20}$		1490		
$2.20 \times 10^{20}$		1399		
$2.34 \times 10^{20}$	1324			
$3.07 \times 10^{20}$			1270	
$3.92 \times 10^{20}$				1200
$5.03 \times 10^{20}$			1320	
$7.85 \times 10^{20}$				1102

**Tabla 6.13.** Medida de la vida media a 300 K del multiplete  $^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  mediante el método del “*pin-hole*” en monocristales de dobles wolfratos con diversas concentraciones de Tulio. **Notas:** La notación NaTW se emplea para denotar  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ .

#### 6.4. TRANSFERENCIA $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$

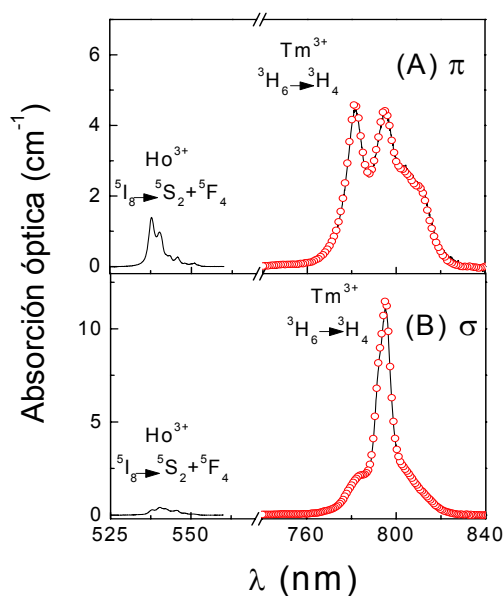
Es bien conocido en otros monocristales<sup>33, 34</sup> que la excitación del  $\text{Tm}^{3+}$  puede transferirse al  $\text{Ho}^{3+}$  y producir emisión desde este último ión. Este efecto es particularmente interesante con vistas al desarrollo de láseres de femtosegundos ya que los rangos espectrales de emisión de ambos iones son complementarios y, en condiciones favorables, el ancho de banda de la emisión fluorescente puede extenderse. En consecuencia, se ha procedido a explorar esta posibilidad para los DW de Sodio desordenados.

A dicho fin, se han crecido dos monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y un monocristal de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  dopados simultáneamente con Tulio y Holmio. Sólo se han considerado estos dos cristales ya que, como se verá en el Capítulo VII, son las dos matrices en las que se ha obtenido mejor eficiencia láser en el caso de muestras dopadas sólo con Tulio. En el Capítulo V se han omitido los detalles de estos crecimientos por brevedad, si bien son similares a los descritos para los cristales dopados sólo con Tulio. La Tabla 6.14 resume las concentraciones de estos cristales. De acuerdo a experiencias previas en la literatura con otros monocristales, tales como el YAG,<sup>35, 36</sup> la concentración de Holmio se ha mantenido al menos diez veces menor que la del Tulio, y de acuerdo con la experiencia del rendimiento laser del  $\text{Tm}^{3+}$  en los dobles wolfratos, la concentración de este último ión se ha elegido próxima al 5 mol% en fundido.

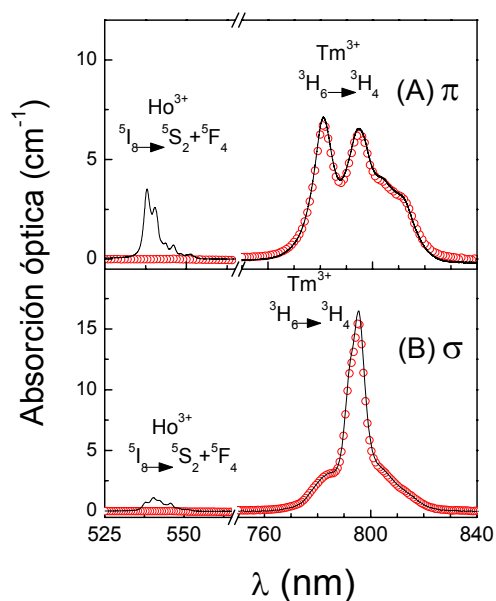
Cristal	Método	$[\text{Tm}^{3+}]_F$ (mol%)	$[\text{Ho}^{3+}]_F$ (mol%)	$[\text{Tm}^{3+}]_C$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ - mol%)	$[\text{Ho}^{3+}]_C$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ - mol%)
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	CZ	5	0.25	3.07 – 4.68	0.19 – 0.29
	CZ	5	0.5	3.07 – 4.68	0.31 – 0.47
$\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$	TSSG	5	0.5	3.92 – 5.86	0.86 – 1.28

**Tabla 6.14.** Concentraciones de Tulio y Holmio en el fundido de crecimiento,  $[\ ]_F$ , y en los monocristales,  $[\ ]_C$ , en matrices de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ .

La concentración de ambos iones en el cristal se ha calculado mediante la comparación de la absorción óptica del  $\text{Tm}^{3+}$  y del  $\text{Ho}^{3+}$ . Para ello es necesario elegir un rango espectral donde las bandas de ambos iones no solapen. Las Figuras 6.37 y 6.38 presentan la situación favorable elegida. Entre 530 y 550 nm se observa la absorción  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$  del  $\text{Ho}^{3+}$  sin que en ese mismo rango espectral exista ninguna absorción del  $\text{Tm}^{3+}$ . Consecuentemente, estas bandas de absorción permiten la estimación de la concentración de Holmio. Por su parte el  $\text{Tm}^{3+}$  posee una absorción intensa entre 760 y 840 nm debida a la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . La absorción  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_5$  del  $\text{Ho}^{3+}$  contribuye en esta región espectral pero su intensidad es diez veces menor que la transición  $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$  y por tanto, y a efectos de la evaluación de la concentración del Tulio, puede despreciarse completamente frente a la absorción del  $\text{Tm}^{3+}$ . El mayor coeficiente de segregación tanto del  $\text{Tm}^{3+}$  como del  $\text{Ho}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  induce una concentración significativamente mayor de ambos iones en la red del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ .



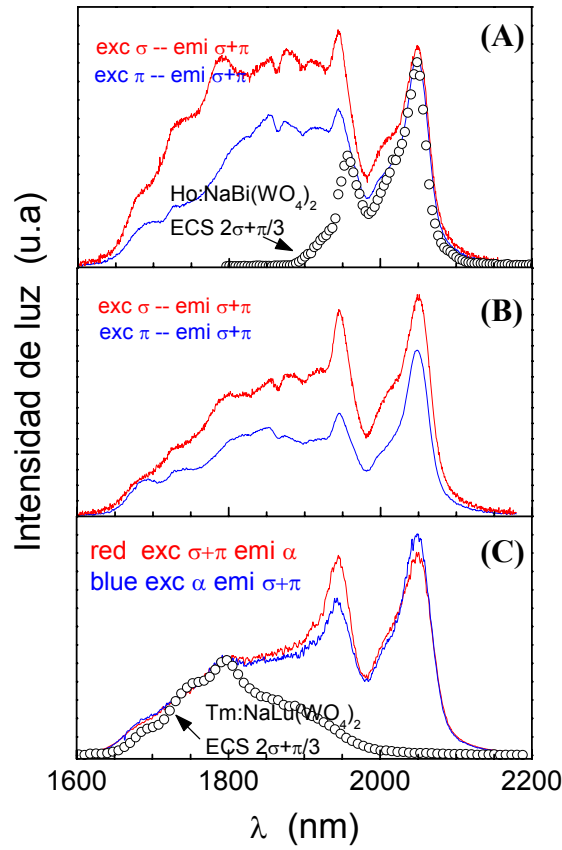
**Figura 6.37.** Absorción óptica a temperatura ambiente de los monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  codopados con 5 mol% de Tm y 0.5 mol% de Ho (línea continua). Los puntos indican la absorción de un monocristal de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  dopado con 5 mol% de Tm. (A)  $\pi$ . (B)  $\sigma$ .



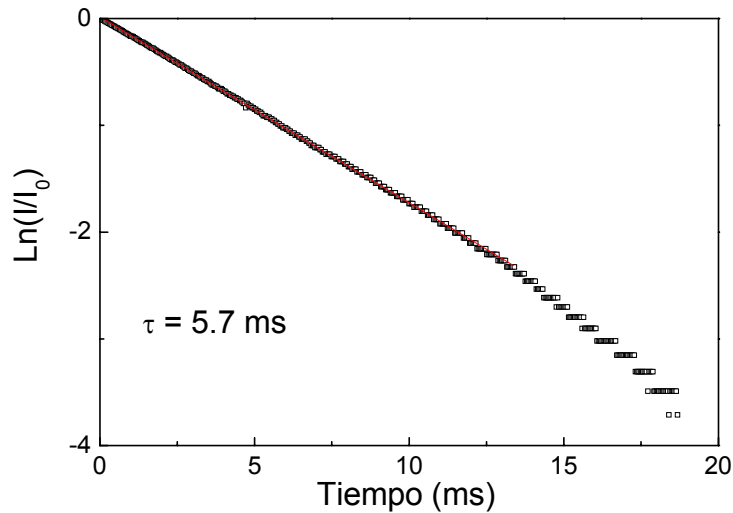
**Figura 6.38.** Absorción óptica a temperatura ambiente de los monocristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  codopados con 5 mol% de Tm y 0.5 mol% de Ho (línea continua). Los puntos indican la absorción de un monocristal de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  dopado con 5 mol% de Tm. (A)  $\pi$ . (B)  $\sigma$ .

La Figura 6.39 presenta la fotoluminiscencia despolarizada a 300 K de los monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  dopados simultáneamente con Tulio y Holmio. La excitación de la fotoluminiscencia se realiza en 795.5 nm, esto es, se excita exclusivamente el  $\text{Tm}^{3+}$  mediante la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . La emisión, sin embargo, presenta en todos los cristales analizados contribuciones del  $\text{Tm}^{3+}$  y del  $\text{Ho}^{3+}$ . A fin de identificar más fácilmente estas contribuciones, la Figura 6.39 incluye como referencia las secciones eficaces de emisión del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y la del  $\text{Ho}^{3+}$  en  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ . Mientras que la emisión  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$  es un banda ancha con cierta estructura no resuelta que se extiende desde 1650 nm hasta ligeramente por encima de 2000 nm, la emisión  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  del  $\text{Ho}^{3+}$  presenta dos bandas bien resueltas en aproximadamente 1955 y 2050 nm.

Esta última emisión presenta una vida media notablemente mayor que la observada para  $\text{Tm}^{3+}$ . La Figura 6.40 muestra la medida de la vida media del multiplete  $^5\text{I}_7$  del  $\text{Ho}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  tras la excitación del multiplete  $^5\text{I}_7$  del  $\text{Ho}^{3+}$  en 1188 nm. La vida media resultante, 5.7 ms es significativamente mayor que la correspondiente al multiplete  $^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\tau = 1.8\text{-}2.1$  ms (ver Tabla 6.12).



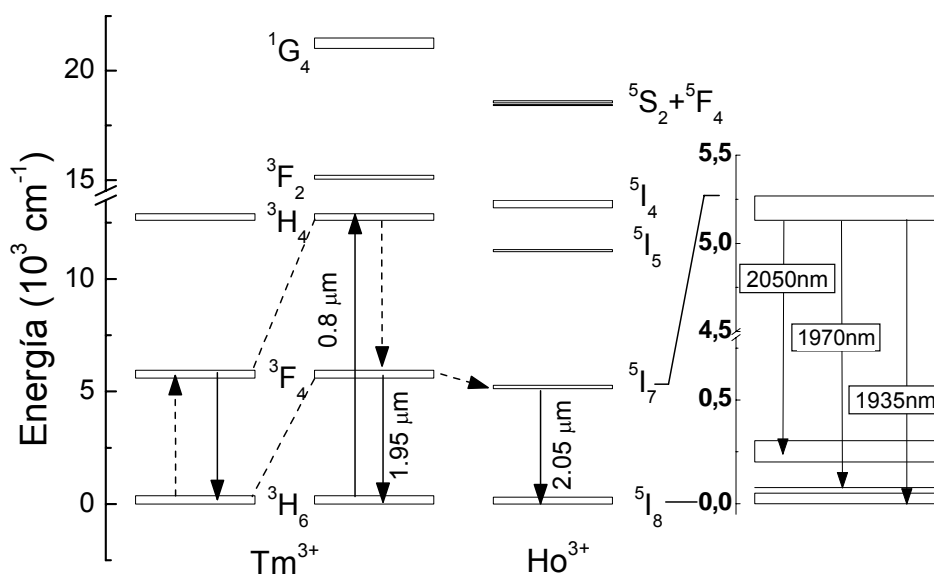
**Figura 6.39.** Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de los monocristales de  $\text{NaY(WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu(WO}_4)_2$  dopados simultáneamente con Tm y Ho.  $\lambda_{\text{exc}} = 795.5 \text{ nm}$ . **(A)** 5 mol%Tm y 0.25 mol% Ho:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **(B)** 5 mol% Tm y 0.5 mol% Ho:NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **(C)** 5 mol%Tm y 0.5 mol% Ho NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Las figuras **(A)** y **(C)** incluyen respectivamente las secciones eficaces de emisión del  $\text{Ho}^{3+}$  en  $\text{NaBi(WO}_4)_2$  y del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY(WO}_4)_2$  tras su promedio,  $(2\sigma+\pi)/3$ , en la polarización (círculos).



**Figura 6.40.** Decaimiento de la intensidad de la fluorescencia a 300 K del multiplete  $^5\text{I}_7$  ( $\lambda_{\text{emi}} = 2050 \text{ nm}$ ) del  $\text{Ho}^{3+}$  tras la excitación del multiplete  $^5\text{I}_6$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 1188 \text{ nm}$ ) del mismo ión en el cristal  $\text{NaLu(WO}_4)_2$ :5 mol% Tm, 0.5 mol% Ho.



La Figura 6.41 presenta un esquema de niveles que facilita la comprensión de la dinámica de la fluorescencia en el sistema  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$ . Tomando como referencia los resultados obtenidos en  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ , es de reseñar que el esquema de niveles del multiplete  $^5\text{I}_7$  del  $\text{Ho}^{3+}$  presenta un primer conjunto de niveles Stark entre 0 y 51  $\text{cm}^{-1}$ , a 79  $\text{cm}^{-1}$  un nivel aislado y por encima de éste una zona de 121  $\text{cm}^{-1}$  de energía, vacía de niveles hasta alcanzar otro conjunto de niveles entre 201 y 304  $\text{cm}^{-1}$ . Esta estructura de niveles es la responsable de la presencia de las dos bandas de emisión del  $\text{Ho}^{3+}$  mostradas en la Figura 6.39. Conviene hacer notar que la intensidad relativa de la emisión del  $\text{Ho}^{3+}$  en la Figura 6.39 aumenta a la vez que su concentración relativa respecto al  $\text{Tm}^{3+}$ . Este resultado a nuestro entender es, en primera aproximación, independiente del monocristal considerado.



**Figura 6.41.** Esquema de niveles del  $\text{Tm}^{3+}$  y del  $\text{Ho}^{3+}$  involucrados en la excitación, transferencia de energía y emisión en monocristales de dobles wolfratos de Sodio codopados con Tulio y Holmio.

## 6.5. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> H. P. Jenssen, A. Linz, R. P. Leavitt, C. A. Morrison and D. E. Wortman. "Analysis of the optical spectrum of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{LiYF}_4$ ". *Physical Review B* 11(1), 92-101, 1975.
- <sup>2</sup> H. P. Christensen. "Spectroscopic analysis of  $\text{LiTmF}_4$ ". *Physical Review B* 19(12), 6573-6582, 1979.
- <sup>3</sup> H. Sato, A. Bensalah, H. Machida, M. Nikl and T. Fukuda. "Growth and characterization of 3-in size  $\text{Tm}$ ,  $\text{Ho}$ -codoped  $\text{LiYF}_4$  and  $\text{LiLuF}_4$  single crystals by the Czochralski method". *Journal of Crystal Growth* 253(1-4), 221-229, 2003.
- <sup>4</sup> F. Cornacchia, L. Palatella, A. Toncelli, M. Tonelli, A. Baraldi, R. Capelletti, E. Cavalli, K. Shimamura, T. Fukuda. "Temperature dependence of impurity quenched luminescence in  $\text{Tm}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63(2), 197-202, 2002.
- <sup>5</sup> F. Cornacchia, D. Parisi and M. Tonelli. "Spectroscopy and diode-pumped laser experiments of  $\text{LiLuF}_4:\text{Tm}^{3+}$  crystals". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 44(11), 1076-1082, 2008.
- <sup>6</sup> R. A. Buchanan, J. J. Pearson, G. F. Hermann. "Note concerning the spectra of rare earth ions in garnets". *Solid State Communications* 7(1), 195-197, 1969.
- <sup>7</sup> J. B. Gruber, M. E. Hills, R. M. Macfarlane, C. A. Morrison, G. A. Turner, G. J. Quarles, G. J. Kintz, L. Esterowitz. "Spectra and energy levels of  $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ". *Physical Review B* 40(14), 9464-9478, 1989.
- <sup>8</sup> S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke. "Infrared cross-section measurements for crystals doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28(11), 2619-2630, 1992.
- <sup>9</sup> C. Tiseanu, A. Lupei, V. Lupei. "Energy levels of  $\text{Tm}^{3+}$  in Yttrium Aluminium Garnet". *Journal of Physics: Condensed Matter* 7(44), 8477-8486, 1995.
- <sup>10</sup> V. Sudesh, E. M. Goldys. "Spectroscopic properties of thulium-doped crystalline materials including a novel host,  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ : a comparative study". *Journal of the Optical Society of America B* 17(6), 1068-1076, 2000.
- <sup>11</sup> P. Song, Z. Zhao, X. Xu, B. Jang, P. Deng, J. Xu. "Growth and properties of  $\text{Tm}:\text{YAG}$  crystals". *Journal of Crystal Growth* 270(3-4), 433-437, 2004.
- <sup>12</sup> H. Kalaycioglu, A. Sennaroglu, A. Kart. "Influence of doping concentration on the power performance of diode-pumped continuous-wave  $\text{Tm}^{3+}:\text{YAlO}_3$  lasers". *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 11(3), 667-673, 2005.
- <sup>13</sup> T. Thevar, N. P. Barnes. "Diode-pumped, continuous-wave  $\text{Tm}:\text{YAlO}_3$  laser". *Applied Optics* 45(14), 3352-3355, 2006.
- <sup>14</sup> Y. Lu, Y. Dai, J. Wang, Y. Yang, A. Dong, S. Li, B. Sun. "Spectra and intensity parameters of  $\text{Tm}^{3+}$  ion in  $\text{YAlO}_3$  crystal". *Optics Communications* 273(1), 182-186, 2007.
- <sup>15</sup> Y. F. Li, Y. Z. Wang, B. Q. Yao. "Comparative optical study of thulium-doped  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{GdVO}_4$  single crystals". *Laser Physics Letters* 5(1), 37-40, 2008.
- <sup>16</sup> K. Ohta, H. Saito, M. Obara. "Spectroscopic characterization of  $\text{Tm}^{3+}:\text{YVO}_4$  crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm". *Journal of Applied Physics* 73(7), 3149-3152, 1993.
- <sup>17</sup> S. Gołab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, T. Łukasiewicz, W. Ryba-Romanowski. "Optical properties of  $\text{YVO}_4$  crystals singly doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ". *Journal of Alloys and Compounds* 341(1-2), 165-169, 2002.
- <sup>18</sup> W. Ryba-Romanowaki. " $\text{YVO}_4$  crystals-puzzles and challenges". *Crystal Research and Technology* 38(3-5), 225-236, 2003.
- <sup>19</sup> R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, P. Černý, J. Šulc, H. Jelínková, Y. Urata, M. Higuchi. "Comparative optical study of thulium-doped  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ , and  $\text{LuVO}_4$  single crystals". *Physical Review B* 74(3), 035103\_1-14, 2006.
- <sup>20</sup> D.E. Wortman, C. A. Morrison, R. P. Leavitt. "Analysis of the ground configuration of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{CaWO}_4$ ". *Physical Review B* 12(11), 4780-4789, 1975.
- <sup>21</sup> C. Tu, J. Li, Z. Zhu, Z. Chen, Y. Wang, B. Wu. "Spectra and intensity parameters of  $\text{Tm}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  laser crystal". *Optics Communications* 227(4-6), 383-388, 2003.
- <sup>22</sup> J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Zaldo, M. Rico, X. Mateos, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle, M. Galán, G. Viera. "Broadly tunable laser operation near 2  $\mu\text{m}$  in a locally disordered crystal of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Journal of the Optical Society of America B* 23(12), 2494-2502, 2006.
- <sup>23</sup> Y. Wei, C. Tu, H. Wang, F. Yang, G. Jia, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang. "Thermal and optical properties of  $\text{Tm}^{3+}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  crystal". *Applied Physics B* 86(3), 529-535, 2007.
- <sup>24</sup> F. A. Bolschikov, G. M. Kuz'micheva, D. A. Lis, Yu. M. Papin, A. V. Popov, P. A. Ryabochkina, V. B. Rybakov, V. G. Senin, V. A. Smirnov, K. A. Subbotin, Yu. K. Voron'ko, V. V. Voronov, E. V. Zharikov. "Growth, refined structural and spectroscopic characteristic of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Crystal Growth* 311(17), 4171-4178, 2009.

- <sup>25</sup> B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. di Bartolo. "Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{LiYF}_4$ ". *Journal of Applied Physics* 83(5), 2772-2787, 1998.
- <sup>26</sup> J. Liu, J. M. Cano-Torres, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov. "Continuous-wave diode-pumped operation of an  $\text{Yb}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  laser at room temperature". *Optics and Laser Technology* 39(3), 558-561, 2007.
- <sup>27</sup> C. Cascales, M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupré, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov. "Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Physical Review B* 74(17), 174114\_1-15, 2006.
- <sup>28</sup> S. Perets, M. Tseitlin, R. Z. Shneck, Z. Burshtein. "Refractive index dispersion and anisotropy in  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystal". *Optical Materials* 30(8), 1251-1256, 2008.
- <sup>29</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner, V. Petrov. "Spectroscopy and lasing of  $\text{Yb}$ -doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ : tunable and femtosecond mode-locked laser operation". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(9), 758-764, 2007.
- <sup>30</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle. "Tunable continuous wave and femtosecond mode-locked  $\text{Yb}^{3+}$  laser operation in  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ ". *Journal of Applied Physics* 101(6), 063110\_1-7, 2007.
- <sup>31</sup> V. Volkov, M. Rico, A. Méndez-Blas, C. Zaldo. "Preparation and properties of disordered  $\text{NaBi}(\text{XO}_4)_2$ ,  $\text{X}=\text{W}$  or  $\text{Mo}$ , crystals doped with rare earths". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63(1), 95-105, 2002.
- <sup>32</sup> V. G. Truong, A. M. Juryc, B. Jacquier, B. S. Ham, A. Q. Le Quang, J. Leperson, V. Nazabal, J.L. Adam. "Optical properties of thulium-doped chalcogenide glasses and the uncertainty of the calculated radiative lifetimes using the Judd-Ofelt approach". *Journal of the Optical Society of America B* 23(12), 2588-2596, 2006.
- <sup>33</sup> I. F. Elder, M. J. P. Payne. "Lasing in diode-pumped  $\text{Tm}:\text{YAP}$ ,  $\text{Tm},\text{Ho}:\text{YAP}$  and  $\text{Tm},\text{Ho}:\text{YLF}$ ". *Optics Communications* 145(1-6), 329-339, 1998.
- <sup>34</sup> O. Silvestre, M. C. Pujol, F. Güell, M. Aguiló, F. Díaz, A. Brenier, G. Boulon. "Crystal growth and spectroscopy analysis of codoped  $(\text{Ho}, \text{Tm}):\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ". *Applied Physics B* 87(1), 111-117, 2007.
- <sup>35</sup> G. J. Kintz, L. Esterowitz, R. Allen. "CW diode-pumped  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}$  2.1  $\mu\text{m}$  room-temperature laser". *Electronics Letters* 23(12), 616, 1987.
- <sup>36</sup> T. Y. Fan, G. Huber, R. L. Byer, P. Mitzscherlich. "Spectroscopy and diode laser-pumped operation of  $\text{Tm}, \text{Ho}:\text{YAG}$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 24(6), 924-933, 1988.



# CAPÍTULO VII

## DISCUSIÓN



A continuación se realiza la discusión de los Resultados Experimentales presentados en los Capítulos V y VI a fin de obtener una visión de conjunto de las ventajas e inconvenientes que condicionan la incorporación de Tulio en los dobles wolframatos y dobles molibdatos de Sodio, sus propiedades espectroscópicas y la incidencia de estos aspectos en los resultados de las demostraciones láser realizadas con los cristales. Para ello se comparan diversos métodos de crecimiento, diversos compuestos cristalinos y diversos niveles de dopaje de Tulio (y en algunos casos Holmio e Iterbio). El objetivo es determinar las mejores condiciones para la obtención de láseres con emisión próxima a  $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$  y, de esta manera, sembrar las bases del conocimiento necesarias para la ulterior aplicación de estos cristales como láseres de fs en la citada región espectral, de igual manera que recientemente se ha probado con los mismos cristales desordenados dopados con Iterbio para láseres en  $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ .

Esta discusión nos llevará a una evaluación realista de las bondades de estos cristales, pero también desvelará sus limitaciones. A fin de abrir el camino a la superación de estas limitaciones se discutirá el papel que pueden jugar las epitaxias de estos compuestos y las perspectivas de su aplicación como medios con ganancia óptica.

### 7.1. ADECUACIÓN DE LOS MÉTODOS DE CRECIMIENTO CZOCHRALSKI Y TSSG A LA OBTENCIÓN DE DW Y DM<sub>0</sub> DOPADOS CON TULIO

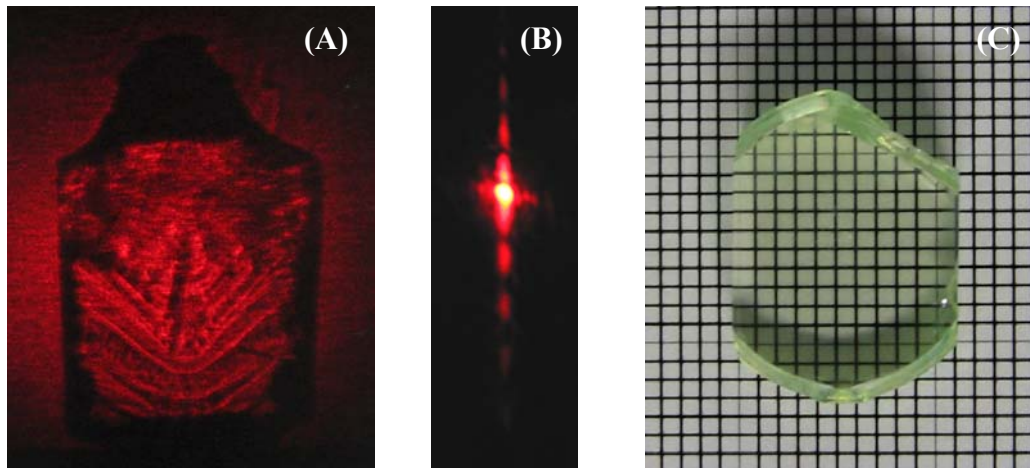
En el Capítulo V se han presentado los Resultados Experimentales relativos al crecimiento de dobles wolframatos y dobles molibdatos por los métodos de Czochralski (Cz) y TSSG. La elección de uno u otro método se ha basado en el carácter congruente o no del fundido del compuesto a partir de la información previa del trabajo de Rode.<sup>1</sup> A priori, mediante la técnica TSSG puede crecerse cualquier cristal de composición  $\text{NaT}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{XO}_4)_2$ , mientras que el método Cz está limitado a los compuestos con fundido congruente. En primer lugar queremos discutir la conveniencia de uno u otro método para la obtención de cristales dopados con Tulio adecuados a los experimentos laser. La Tabla 7.1, construida a partir de la información suministrada en los Capítulos IV y V, incluye una descripción comparada de ambos métodos. Conviene resaltar los siguientes aspectos:

**1.-Tasa de cristalización.** El volumen de cristal obtenido por unidad de tiempo, es la principal ventaja del crecimiento mediante la técnica Czochralski. Cristales de varios centímetros de longitud (5-8 cm) y diámetro de 2-3 cm, se han crecido en menos de 2 semanas, contando la síntesis en 2 etapas, el crecimiento y el posterior enfriamiento del cristal. Este tiempo puede reducirse prácticamente a la mitad si tenemos en cuenta que la síntesis del compuesto puede realizarse simultáneamente en paralelo al crecimiento de un cristal sintetizado previamente. Por el contrario, para obtener muestras piramidales de  $1 \text{ cm}^2$  de base y 1 cm de altura de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  (Figura 5.7.A), empleando el método TSSG, se requiere un tiempo total nunca inferior a 3 semanas y más comúnmente superior al mes.

**2.-La calidad óptica.** Es complejo establecer con objetividad si alguno de los dos métodos de crecimiento utilizados proporciona intrínsecamente mejor calidad cristalina, ya que cada una de los compuestos crecidos por el método de Cz presenta singularidades. Pero puede concluirse que en los casos favorables la calidad final tras el mecanizado es independiente del método de crecimiento. Compárese la Figura 5.2.A para  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  crecido por el método Cz con la Figura 5.7.B para  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  crecido por el método TSSG.

		Czochralski	TSSG
<b>Fundido</b>		Congruente	Congruente/ No congruente
<b>Germen</b>		Platino o monocristal orientado con mayor $T_{\text{FUSIÓN}}$	
<b>Horno y equipo</b>	Gradiente ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	10	1
	Resistencia	SiC ( $T_{\text{TRABAJO}} \leq 1400^{\circ}\text{C}$ )	Khantal ( $T_{\text{TRABAJO}} \leq 1200^{\circ}\text{C}$ )
	Control de tiro/giro/masa	Si	Sólo control de giro
<b><math>T_{\text{CRISTALIZACIÓN}}</math> en DW/DMo de Sodio (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>		1200 – 1300 (DW) 1100-1170 (DMo)	880 - 915 (DW) 860 -880 (DMo)
<b><math>V_{\text{Giro}}</math> (rpm)</b>		5 – 20	30-50
<b>Tiempo (días)</b>	<b>Síntesis</b>	5 – 6	1-2
	<b>Crecimiento</b>	2	10 - 30
	<b>Enfriamiento</b>	$\approx 5$	$\approx 4$
<b>Geometría del cristal</b>		Cilíndrica	Facetada, formas piramidales
<b>Tamaño, <math>L \times \Phi</math> (cm)</b>		$L \leq 5$ $\Phi = 1 - 3.5$	$L = 1 - 1.5$ Lado de la base = 1
<b>Monocristalinidad</b>		Global o local en el interior, depende del compuesto	Si, en general, mejor en el interior del cristal
<b>[Tm]</b>	<b><math>K</math></b>	0.4 – 1	$\sim 1.1$ en $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$
	<b>Límite en fundido (mol%)</b>	$\approx 8$	100
	<b>Límite en cristal (<math>\text{cm}^{-3}</math>)</b>	$\approx 5 \times 10^{20}$ (en $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ )	$\approx 8 \times 10^{21}$
<b>Defectos observados</b>		Burbujas, fracturas	Burbujas, fracturas
<b>Composición</b>		Deficiencias de Na y W y exceso de $\text{T}^{3+}$	Sin deficiencias significativas

**Tabla 7.1.** Comparación de las características de los métodos de Czochralski y TSSG aplicados al crecimiento cristalino de DW y DMo de Sodio. **Notas:** L = longitud,  $\Phi$  = diámetro, [Tm] = concentración de Tulio en el cristal, K = coeficiente de segregación.



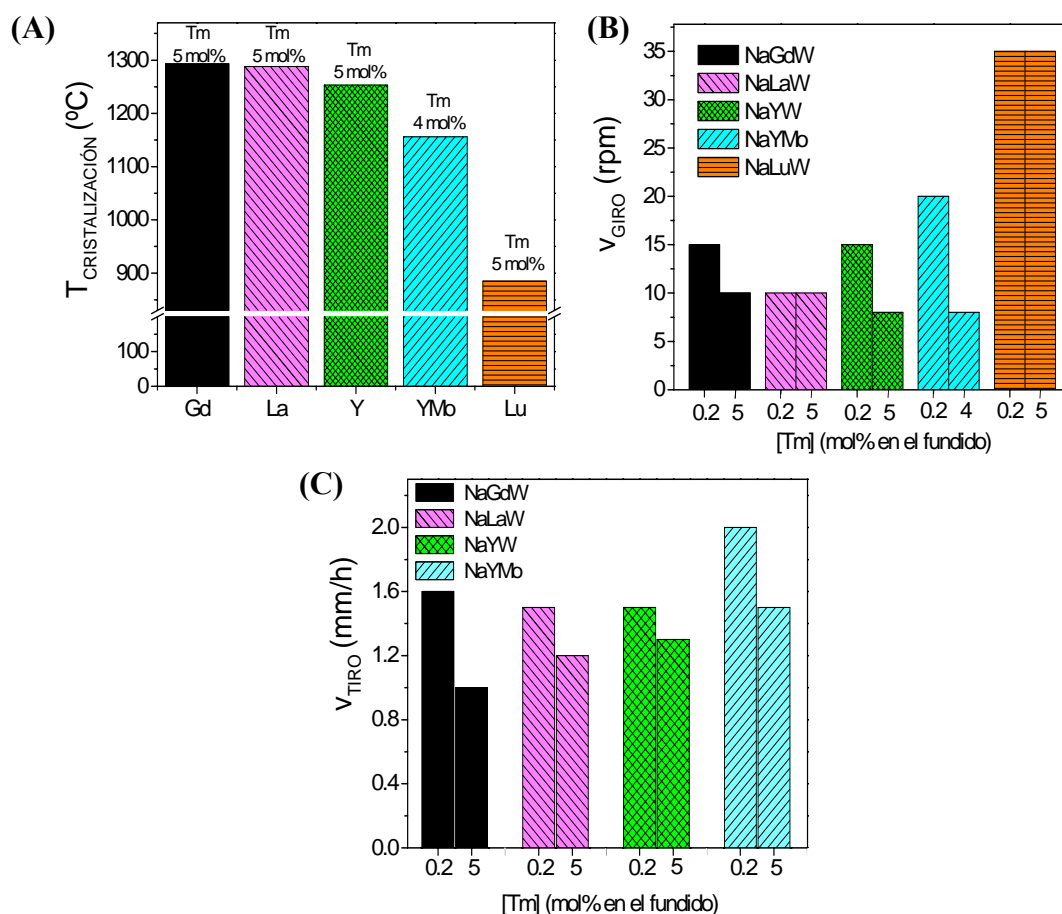
**Figura 7.1.** Cristal de  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ . (A) Imagen del cristal observada entre polarizadores cruzados bajo iluminación de un haz láser de HeNe. (B) Imagen de campo lejano de un haz láser que se propaga a través del cristal anterior perpendicularmente al eje del crecimiento. (C) Trasmisión de una muestra con luz transmitida paralelamente al eje del crecimiento.

No obstante, los cristales crecidos mediante TSSG presentan una calidad interna uniforme, a diferencia de los cristales obtenidos por el método de Czochralski donde coexisten zonas de alta calidad óptica junto a otras donde se acumulan micro-burbujas,



y donde la policristalinidad aumenta a medida que progresa el crecimiento. Existen varias causas que pueden explicar estas diferencias:

1.-Por un lado el crecimiento mediante TSSG es un proceso en cuasiequilibrio, en el que la incorporación de nuevas unidades de crecimiento se realiza muy lentamente debido a la lenta ( $0.05\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ ) disminución de la temperatura. Por el contrario, en el método Czochralski con control de masa, la temperatura puede oscilar constantemente para ajustar el ritmo de incorporación de masa al cristal, lo que al final se traduce en inhomogeneidades periódicas en la dirección del crecimiento. Estas inhomogeneidades han sido puestas de manifiesto mediante la observación de los cristales entre polarizadores cruzados. La Figura 7.1.A muestra la imagen de una sección de cristal que contiene al eje del crecimiento. La presencia de tensiones en el cristal despolariza la luz y permite observar fronteras, presumiblemente asociadas a la interfase sólido/líquido en las diversas fases del crecimiento. Estas tensiones afectan a la propagación de un haz colimado y en campo lejano se observan efectos de difracción, como los que se aprecian en la Figura 7.1.B, asociados a la periodicidad de estas tensiones. Este problema se minimiza cortando las muestras perpendicularmente al eje de crecimiento, Figura 7.1.C, pero dado que en la cavidad láser las muestras se colocan en ángulo de Brewster siempre puede existir cierta distorsión del haz. Esta dificultad es de carácter técnico y sería esperable que pudiera ser evitada utilizando equipos Cz con tiro y control de temperatura más precisos. La consecuencia más importante de estas observaciones consiste en que para obtener láminas que contengan los ejes cristalinos a y c resulta favorable que la orientación del germen de crecimiento sea a, de esta forma dichas las láminas pueden cortarse transversalmente al eje de crecimiento.

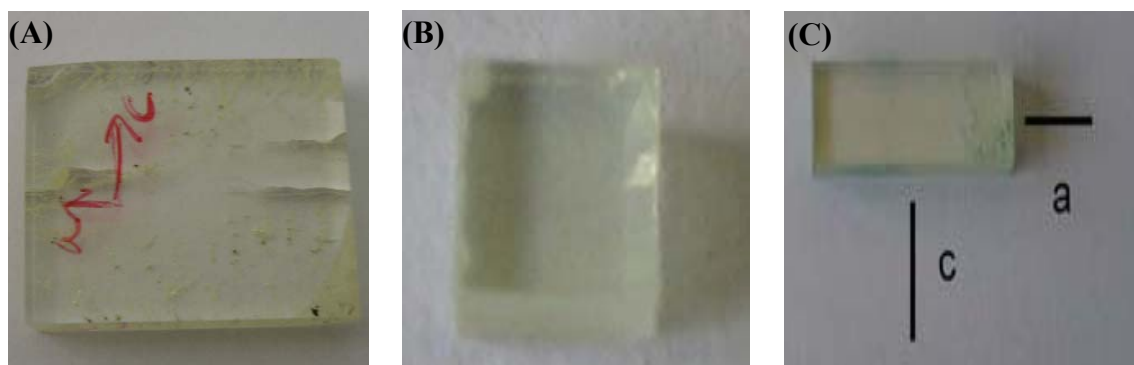


**Figura 7.2.** Comparación de las condiciones requeridas para el crecimiento de cristales  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$  libres de macrodefectos. (A) Temperatura de cristalización, (B) Velocidad de giro, (C) Velocidad de tiro. **Notas:** Los símbolos T(W), TMO y NaTX son abreviaturas de  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2$ .

2.-La temperatura de fundido así como las velocidades de giro y tiro son factores determinantes para el crecimiento de monocristales. La Figura 7.2 resume gráficamente la información de la Tabla 5.1. Tal como se observa en la Figura 7.2.A y en la Tabla 7.1, la temperatura de crecimiento empleada usualmente en la técnica de Czochralski es del orden de unos 250-300 °C superior a la requerida en los crecimientos TSSG. Por ejemplo, un cristal de 1.8 mol% de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2\text{:Nd}$  funde con descomposición a 1149.3 °C.<sup>2</sup> El crecimiento en solución añadiendo un flujo de  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , en la relación molar 1(soluto):4(solvente), permite reducir la temperatura de crecimiento a  $\approx 900$  °C. De igual manera el crecimiento Czochralski de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2\text{:Tm}$  requiere operar a temperaturas entre  $\approx 1120$  y 1160 °C, mientras que en el método TSSG el crecimiento de la misma matriz con Iterbio se realiza desde 870 °C.<sup>3</sup>

La menor temperatura de crecimiento del método TSSG favorece un bajo impacto de las tensiones creadas durante el crecimiento y posterior enfriamiento del cristal en la calidad cristalina.

La Figura 7.2, muestra que la concentración de Tulio en el fundido afecta a las velocidades de rotación y tiro adecuadas para el crecimiento monocristalino. Mientras que en los cristales puros o ligeramente dopados con Tulio la velocidad de rotación permitida es 15-20 rpm, para la concentración de Tulio estándar en aplicaciones láser (5 mol% en el fundido) la velocidad de rotación debe reducirse a 8-10 rpm (Figura 7.2.B). De igual manera la velocidad de tiro, Figura 7.2.C, debe disminuirse al aumentar la concentración de Tulio. Ambos efectos podrían estar asociados a una mayor viscosidad de la fase líquida, quizás debida al aumento de masa inducido por el Tulio con respecto a los iones La, Gd e Y.



**Figura 7.3.** Imágenes de muestras mecanizadas de monocristales de  $\text{NaT}(\text{XO}_4)_2\text{:Tm}$  crecidos por el método Czochralski. (A)  $\text{NaLa}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$ , (B)  $\text{NaGd}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$ , (C)  $\text{NaY}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}(\text{WO}_4)_2$ .

Entre los cristales dopados con Tm crecidos por el método Czochralski se encuentran diferencias significativas en términos de su calidad óptica. En particular la calidad óptica mejora en la secuencia  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , véase la Figura 7.3. Esto puede asociarse a diferentes factores de crecimiento: i) La temperatura de fusión del  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  es 50 °C inferior a la de los otros compuestos: 1200 °C, frente a 1250 °C del compuesto con La y 1253 °C del compuesto con Gd, **Figura 7.2.A.** ii) Debido a la proximidad de radios iónicos el coeficiente de segregación ( $K$ ) del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  es próximo a la unidad (0.971 para un 7.9 mol% de Tulio en el fundido) lo que facilita la incorporación homogénea del dopante en el cristal. iii) Entre los óxidos de tierra rara precursores empleados en la síntesis de los DW tetragonales, el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se caracteriza por ser menos higroscópico que el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y sobre todo, el  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A pesar de que los óxidos son calentados para deshidratarlos y eliminar

otros componentes atmosféricos absorbidos, siempre es más fácil que se produzcan ligeras desviaciones de la estequiometría del compuesto sintetizado cuando se utilizan el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , lo que repercute en la calidad óptica final del cristal.

En el extremo opuesto de calidad óptica se encuentran los monocristales de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ . En este compuesto concurren una serie de circunstancias que dificultan su crecimiento: temperatura de fusión elevada, máxima diferencia de radios iónicos  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  y por tanto bajo coeficiente de segregación ( $\sim 0.5$ , para un 5 mol% de Tulio en el fundido), y un fuerte carácter higroscópico del  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Los cristales de  $\text{NaGd}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$  presentan una situación intermedia entre los de Y y los de La. A pesar de que funden a mayor temperatura que los de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , la anisotropía del coeficiente de expansión térmica es significativamente menor que en el caso del  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  ( $\alpha_c/\alpha_a \approx 2.2$ , en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  frente a 2.028 en  $\text{NaGd}_{0.96}\text{Tm}_{0.04}(\text{WO}_4)_2$ , Tabla 2.9). La diferencia de radios atómicos  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  (0.058 Å) es el doble que en el caso  $\text{Y}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  (0.025 Å) pero mucho menor que la diferencia  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  (0.152 Å). Esto facilita un coeficiente de segregación de  $\text{Tm}^{3+}$  más elevado, que, aunque lejos de la unidad (0.74 para un 5 mol% de  $\text{Tm}^{3+}$  en el fundido), es claramente superior al observado en los cristales de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ . Hasta un nivel de dopaje con Tulio del 5 mol% los cristales crecidos por el método de Czochralski poseen regiones con buena calidad óptica, pero niveles de dopaje superiores inducen la acumulación de defectos, fracturas y policristalinidad.

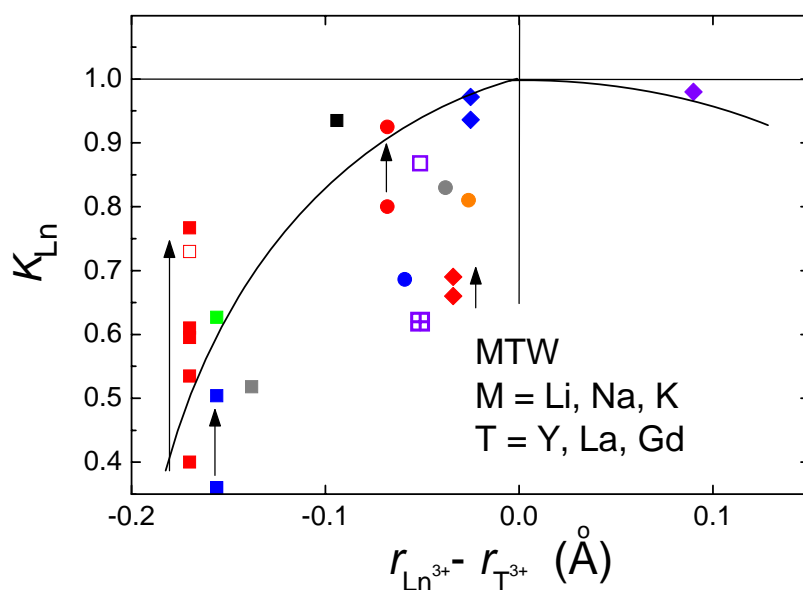
3.-La menor temperatura del crecimiento TSSG minimiza la volatilidad de algunos elementos del fundido, en particular del Na y del W. Además, la abundancia de estos elementos en el flujo permite que más que una variación de la composición del cristal lo que ocurre es un desplazamiento en la relación soluto/solvente y por tanto del grado de sobresaturación, lo que afecta al ritmo de crecimiento pero no a la composición. Las medidas de composición presentadas en la Tabla 5.4 y la sección 5.1.3 avalan esta conclusión. Mientras que los cristales crecidos por el método Czochralski presentan sistemáticamente una deficiencia de Na y en menor medida de W, la composición de estos elementos en cristales obtenidos mediante el método TSSG está muy próxima a la nominal del compuesto. La variación de la composición del fundido durante el crecimiento Cz es una de las causas de la degradación de la calidad óptica a medida que progresa el crecimiento, tal y como se observa en la Figura 5.1.

La experiencia acumulada en este trabajo pone de relieve la necesidad de minimizar o compensar la volatilidad del fundido. En esta última dirección, se han utilizado pequeñas cantidades de flujo  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (<12.5 mol%) añadidas al crecimiento Czochralski, véase la Tabla 5.1. La mejora de la calidad óptica de los cristales así crecidos por este método no ha sido obvia. En un futuro podría ser más eficiente el desarrollo de sistemas de sellado del crisol, bien mediante encapsulamiento por líquidos de menor densidad o, más factible, mediante el acoplamiento al crisol de tapas perforadas que permitan el giro y tiro del cristal.

4.-En los cristales crecidos por la técnica de Czochralski es frecuente observar fracturas que se extienden por la superficie del cristal a lo largo de toda la longitud del lingote obtenido. Estas fracturas penetran en menor medida en la región interna del cristal, que suele ser de mejor calidad que la superficie. Un método para reducir estos daños podría ser evitar las fluctuaciones térmicas durante la evolución del crecimiento, con lo cual se reducirían las “oscilaciones” superficiales mostradas en la Figura 5.4.A, que presumiblemente son una fuente de fracturas. Igualmente se observan regiones donde las “micro-burbujas” son el defecto mayoritario. Estas regiones proliferan sobre todo en el final del cristal, la última región que se crece, y posiblemente son producto del atrapamiento de los gases evaporados en la interfase sólido-líquido. Los cristales

crecidos por TSSG presentan estos defectos en mucha menor medida gracias a factores como la compensación de las pérdidas por evaporación de los componentes, la menor viscosidad del flujo, la mayor velocidad de giro del cristal y la forma facetada de éste, lo que probablemente facilite la expulsión de las burbujas de la interfase de crecimiento.

**3.-Incorporación del dopante a la matriz.** La introducción de Holmio, Tulio o Iterbio en la red cristalina de un doble wolfrato (o molibdato) causa, por una parte, una distorsión local de la red respecto al cristal puro, y por otra puede modificar el carácter congruente del fundido. El primer aspecto sólo puede corregirse eligiendo adecuadamente la pareja matriz-dopante de manera que los radios iónicos del dopante y del catión  $T^{3+}$  substituido sean similares. Desde este punto de vista los compuestos en que el dopaje con los tres lantánidos anteriores produciría menor distorsión son  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , ver Tabla 5.2. Eventualmente esto llevaría a mayores coeficientes de segregación. Los coeficientes de segregación de  $\text{Tm}^{3+}$  se han determinado en la Tabla 5.1. La Figura 7.4 muestra estos valores junto a otros obtenidos de la literatura para los diversos lantánidos incorporados en cristales de DW crecidos por el método Czochralski. De la representación puede observarse que el coeficiente de segregación disminuye a medida que la diferencia de radios iónicos entre el catión dopante y el sustituido aumenta. Pero además se observa que el aumento de la concentración de lantánido también facilita su incorporación al cristal, aunque esto conlleve una pérdida de calidad óptica.



**Figura 7.4.** Coeficiente de segregación de los lantánidos ( $K_{Ln}$ ) en monocristales de dobles wolfratos tetragonales con fórmula  $\text{MT}(\text{WO}_4)_2$  representado frente a la diferencia de radios iónicos entre los iones trivalentes dopante y sustituido.  $M = \text{Li}$  (símbolos abiertos),  $\text{Na}$  (símbolos llenos) y  $\text{K}$  (símbolos cruzados).  $T = \text{Y}$  (rombos),  $\text{La}$  (cuadrados),  $\text{Gd}$  (círculos).  $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$  (magenta),  $\text{Nd}$  (violeta),  $\text{Eu}$  (negro),  $\text{Ho}$  (gris),  $\text{Dy}$  (naranja),  $\text{Er}$  (verde),  $\text{Tm}$  (azul) e  $\text{Yb}$  (rojo). Las flechas indican la dirección del crecimiento de la concentración de lantánido en el fundido.

De la tendencia a incrementarse el coeficiente de segregación del Tulio en algunas matrices con el aumento de la concentración de dopante, podría pensarse que ésto facilitaría el crecimiento de cristales con altas concentraciones de Tulio. Sin embargo, debido al carácter no congruente del fundido del compuesto  $\text{NaTm}(\text{WO}_4)_2$

existe un límite para la incorporación de Tulio a los cristales, lo que eventualmente limita su crecimiento por el método Czochralski. Mediante este método se han podido crecer monocristales hasta con un 8 mol% de Tulio en el fundido. Los cristales crecidos mediante TSSG presumiblemente están libres de esta limitación. En este trabajo se han utilizado cristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  crecidos mediante TSSG con un 10 mol% de Tulio (Tabla 5.1). Esta concentración podría aumentarse al igual que ocurre al dopar  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  con Iterbio. En este caso el grado de sustitución de  $\text{Yb}^{3+}$  ascendió hasta el 50 mol%,<sup>4</sup> lo cual contrasta con el máximo del 15 mol% obtenido en cristales crecidos por el método Czochralski.<sup>5</sup>

**4.-Crecimiento de los dobles molibdatos frente a los dobles wolframatos.** El crecimiento de monocristales de dobles molibdatos es atractivo por diversos motivos. Primero la fase tetragonal tipo scheelita ocurre de manera más generalizada que en el caso de los dobles wolframatos, compárense las Figuras 2.2.A y 2.2.B, lo que permite mayor flexibilidad para la selección del compuesto. Por otro lado la menor temperatura de fusión con respecto a los dobles wolframatos isoestructurales, ver Tabla 7.1 y Figura 7.2.A, facilita el proceso de crecimiento. Por ello, cabría esperar que los cristales obtenidos tanto por la técnica de Czochralski como por TSSG presentasen una menor densidad de defectos debido a la reducción de las tensiones térmicas producidas durante el enfriamiento del cristal tras el crecimiento. La experiencia con el crecimiento de cristales de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , sección 5.1.2, muestra que esta conclusión es correcta, particularmente para concentraciones de Tulio hasta el 4 mol% en el fundido.

El mayor problema del crecimiento de los dobles molibdatos en condiciones atmosféricas por el método de Czochralski reside en la tendencia a la reducción del catión  $\text{Mo}^{6+}$ , lo que se traduce en la coloración oscura del monocristal, ver Figuras 5.5.A y 5.6. Recopilando la experiencia de este trabajo en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y la de otros trabajos de la literatura (descrita en la Sección 2.3) parece que sólo los cristales de  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  están libres de este fenómeno. Aunque el calentamiento del cristal en aire produce su oxidación con la consiguiente reducción de la coloración, ver Figuras 5.5.B y 5.6, no ha sido posible eliminar ésta por completo, lo que dificulta la aplicación de estos cristales como medios láser. Este problema podría resolverse mediante el crecimiento en atmósfera con exceso de oxígeno<sup>6</sup> y ciertamente, se evita en los cristales crecidos mediante TSSG.

En resumen, la técnica de Czochralski aplicada al crecimiento de dobles wolframatos de Sodio, presenta como principal ventaja sobre el método TSSG su elevada tasa de cristalización, lo que permite obtener monocristales de gran tamaño en tiempos razonables ( $\sim 1$  semana). No obstante, los cristales crecidos por este método presentan mayor densidad de defectos que los obtenidos mediante TSSG y la incorporación de Tulio en estos cristales está limitada por la modificación de las propiedades del fundido. Entre los cristales dopados con Tulio crecidos por la técnica Czochralski, los de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  presentan la mejor calidad óptica y mayor límite de incorporación de dopante. Aunque la calidad de los cristales crecidos mediante el método TSSG parece en general superior, sin embargo y excepto que se disponga de una infraestructura con muchos equipos de crecimiento TSSG, el método de Czochralski es preferible debido a que la mayor velocidad de cristalización es una ventaja muy importante con vistas a la explotación a nivel industrial. En consecuencia, se debe continuar en el esfuerzo para mejorar la calidad de los cristales de dobles wolframatos y molibdatos tetragonales obtenidos mediante la técnica Czochralski,

centrando los esfuerzos en mejorar el crecimiento de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  para los casos de los dopajes que aquí nos ocupan, esto es, Ho, Tm e Yb.

## 7.2. VALORACIÓN DE LOS RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS DEL $\text{Tm}^{3+}$ EN DOBLES WOLFRAMOS TETRAGONALES.

Inicialmente podría pensarse que, dado que los cuatro DW monocristalinos estudiados son isoestructurales y que los cambios de parámetros de red no son particularmente notables, las propiedades ópticas del  $\text{Tm}^{3+}$  en estos cuatro cristales fueran muy similares.

Sin embargo como ya se ha mostrado en los Resultados Experimentales presentados en el Capítulo VI, existen diferencias significativas que a la postre como veremos se reflejan en rasgos diferenciados de la operación láser en cada matriz.

Este capítulo pretende hacer notar estas diferencias y presentar una visión de conjunto de la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  en los monocristales de dobles wolfratos de Sodio. El objetivo es distinguir las peculiaridades de cada uno de los monocristales estudiados y resaltar sus propiedades espectroscópicas en relación a sus aplicaciones como láser de estado sólido. Estas propiedades espectroscópicas se pondrán en relación a las observadas en otros cristales láser.

Tal como se ha mostrado en la Sección 6.2 y en las Tablas 6.3, 6.5, 6.7, y 6.9, la caracterización experimental realizada en este trabajo no ha permitido una asignación completa de las energías relativas de los diversos niveles Stark del  $\text{Tm}^{3+}$ . Sin embargo, la información aportada ha resultado de gran valor ya que supone la base para la aplicación de modelos del Campo del Cristal que permiten simular todos los niveles del  $\text{Tm}^{3+}$ .

Tomando como base tanto el conjunto de niveles experimentales como los calculados, conviene resaltar algunas características comunes y otras específicas de cada cristal. La Tabla 7.2 resume algunos parámetros relativos a los niveles de energía en los cuatro cristales.

		NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Tm			NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Tm			NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Tm			NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :Tm		
	n <sub>T</sub>	n <sub>E</sub>	$\Delta_{CC}$ (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>M,C</sub> (cm <sup>-1</sup> )	n <sub>E</sub>	$\Delta_{CC}$ (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>M,C</sub> (cm <sup>-1</sup> )	n <sub>E</sub>	$\Delta_{CC}$ (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>M,C</sub> (cm <sup>-1</sup> )	n <sub>E</sub>	$\Delta_{CC}$ (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>M,C</sub> (cm <sup>-1</sup> )
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	10	6	362	226	6	373	229	6	387	233	6	393	238
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	7	6	317	5799	6	340	5798	6	353	5797	6	361	5804
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	8	3	256	8412	3	250	8425	3	259	8430	3	269	8437
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	7	6	283	12722	6	288	12730	6	292	12731	6	284	12736
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	5	3	89	14530	3	86	14535	3	83	14541	3	79	14544
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	4	2	176	15132	2	166	15137	3	166	15149	3	169	15155
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	7	7	478	21311	4	512	21301	4	529	21304	5	544	21314
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	4	4	127	27889	4	110	27880	4	106	27869	4	105	27875
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	10	-	669	34883	-	629	34861	-	627	34801	2	634	34770
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1	-	-	35352	-	-	35378	-	-	35281	1	-	35256

**Tabla 7.2.** Evolución del desdoblamiento y energía media de los multipletes del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ .  
**Notas:** n<sub>T</sub> = número total de niveles Stark en simetría S<sub>4</sub>, n<sub>E</sub> = número de niveles observados.  $\Delta_{CC}$  = desdoblamiento de los niveles de energía, E<sub>M,C</sub> = energía media calculada.

De la observación de la Tabla 7.2 se concluye:

1.-A pesar de la existencia de dos sitios, 2b y 2d, para el  $\text{Tm}^{3+}$  en el grupo espacial  $I\bar{4}$  de los dobles wolfratos de Sodio, las Figuras 6.5, 6.10, 6.16 y 6.22 no muestran evidencia espectroscópica de estas contribuciones. En consecuencia, los niveles de energía determinados deben considerarse como correspondientes a un centro

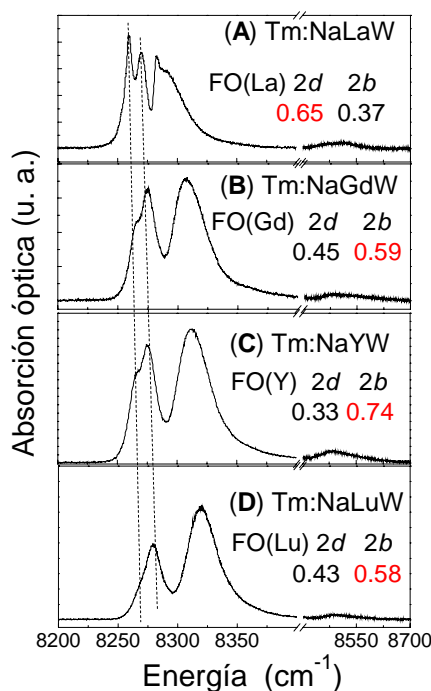
promedio para el  $\text{Tm}^{3+}$  en la red cristalina. En todos los cristales la simetría puntual  $S_4$  describe adecuadamente los niveles de energía observados.

2.- Existen pocas diferencias respecto al número de niveles identificados en cada uno de los cuatro cristales. Sin embargo esto no significa que los espectros de absorción y fotoluminiscencia a 5 K sean similares en los cuatro cristales. Más bien este hecho está asociado a la metodología experimental utilizada. Las bandas ópticas del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  son significativamente más estrechas que en el resto de los cristales estudiados. Esta diferencia de anchura espectral de las bandas es particularmente notable en algunos multipletes. La Figura 7.5 presenta una comparación de la distribución espectral de la absorción óptica a 5 K del multiplete  $^3\text{H}_5$  en cuatro cristales.

Una situación parecida se observa en los multipletes  $^1\text{G}_4$ , aunque no se muestra por brevedad. En la Figura 7.5 puede observarse que algunas bandas del multiplete  $^3\text{H}_5$  que se resuelven bien en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , sólo se aprecian como hombros en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ , y en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  tan sólo se intuyen. No obstante la evidencia de su presencia en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  ha permitido su asignación en el resto de los monocristales.

Podríamos suponer que este comportamiento estuviera relacionado con la aleatoriedad de la sustitución de Na y el ión trivalente en los sitios  $2b$  y  $2d$ , lo cual está representado por los factores de ocupación. Probablemente así es. No obstante, esta relación parece más compleja de lo esperable a primera vista.

Tanto el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  como el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  poseen factores de ocupación relativamente similares y en ambos casos lejanos de la aleatoriedad. Sin embargo, las bandas en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  son claramente más anchas que en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . Curiosamente en este último cristal el  $\text{La}^{3+}$  ocupa preferentemente el sitio  $2d$ , mientras que en el resto de cristales es el sitio  $2b$  el que alberga preferentemente los iones trivalentes. Cabría pues concluir que el sitio  $2b$  posee mayor cantidad de entornos cristalinos o bien es más sensible al entorno vibracional del cristal. Por tanto induce mayor ancho espectral, lo cual es deseable para la operación de los láseres de femtosegundos.



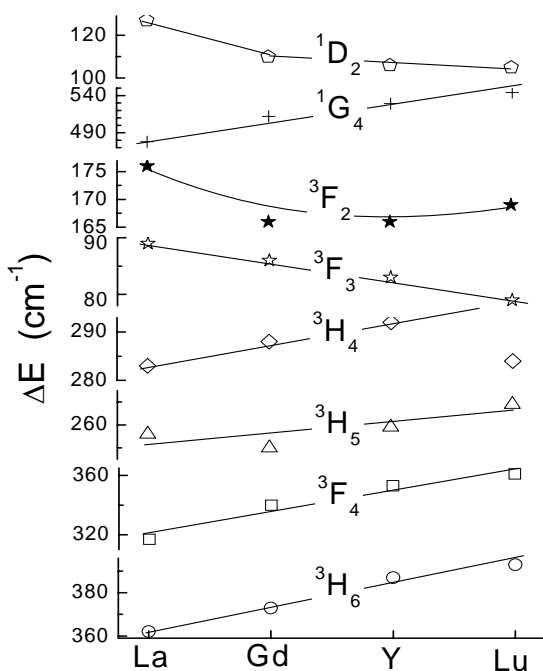
**Figura 7.5.** Comparación de la componente  $\pi$  de la absorción óptica a 5 K del multiplete  $^3\text{H}_5$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en los cuatro monocristales de DW estudiados. En la figura se incluyen los factores de ocupación (FO) del ión trivalente constitucional en los sitios  $2b$  y  $2d$  en los cristales puros.

3.-Observando la Tabla 7.2 y la Figura 7.6, se concluye que para muchos multipletes (p.ej.  $^3F_4$ ,  $^3H_4$  y  $^1G_4$ ), la separación entre sus niveles Stark de mayor y menor energía ( $\Delta E$ ) aumenta en la dirección La, Gd, Y y Lu. Esto indicaría que la intensidad del Campo del Cristal aumenta del La al Lu en ese mismo orden y estaría de acuerdo con la reducción del volumen de la celda unidad (o bien las distancias interiónicas) asociada a la contracción del radio iónico de los lantánidos, ver Tabla 2.4.

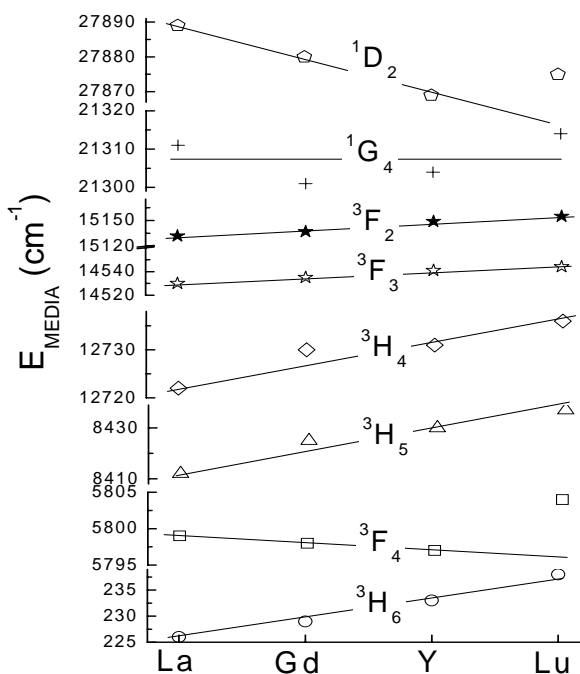
Este aumento de la intensidad del Campo del Cristal es nuevamente beneficioso para la operación de láseres de femtosegundos, ya que a temperatura ambiente la población de los niveles  $^3H_6(n \neq 0)$  del multiplete fundamental induce una absorción más ancha y continua que la observada a 5 K. En consecuencia el límite último del ancho espectral a 300 K está determinado por la intensidad del Campo del Cristal.

La Figura 7.7 representa el baricentro o energía media ( $E_{\text{MEDIA}}$ ) de cada multiplete para los cuatro cristales considerados. Con excepción de la posición de los multipletes  $^3F_4$  y  $^1D_2$  del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ , el aumento del Campo del Cristal desplaza monótonamente el baricentro de los multipletes siguiendo la misma secuencia La, Gd, Y y Lu. La mayor incertidumbre en la asignación de los niveles Stark en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  parece la causa más probable de las discrepancias observadas en los multipletes de este cristal.

La energía del baricentro aumenta para los multipletes  $^3H_6$ ,  $^3H_5$ ,  $^3H_4$ ,  $^3F_3$  y  $^3F_2$  mientras que disminuye para los multipletes  $^3F_4$ ,  $^1D_2$ . La evolución del multiplete  $^1G_4$  presenta fuerte incertidumbre, a pesar de lo cual parece que la energía de su baricentro cambia poco entre los cuatro cristales. De igual manera que la posición de los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  y su desdoblamiento por efecto del Campo del Cristal sigue una secuencia específica en función del lantánido mayoritario del monocristal, la evolución de otras propiedades espectroscópicas del  $\text{Tm}^{3+}$  también siguen cierta secuencia entre los cuatro cristales, si bien como se verá no plenamente coincidente con la anterior.



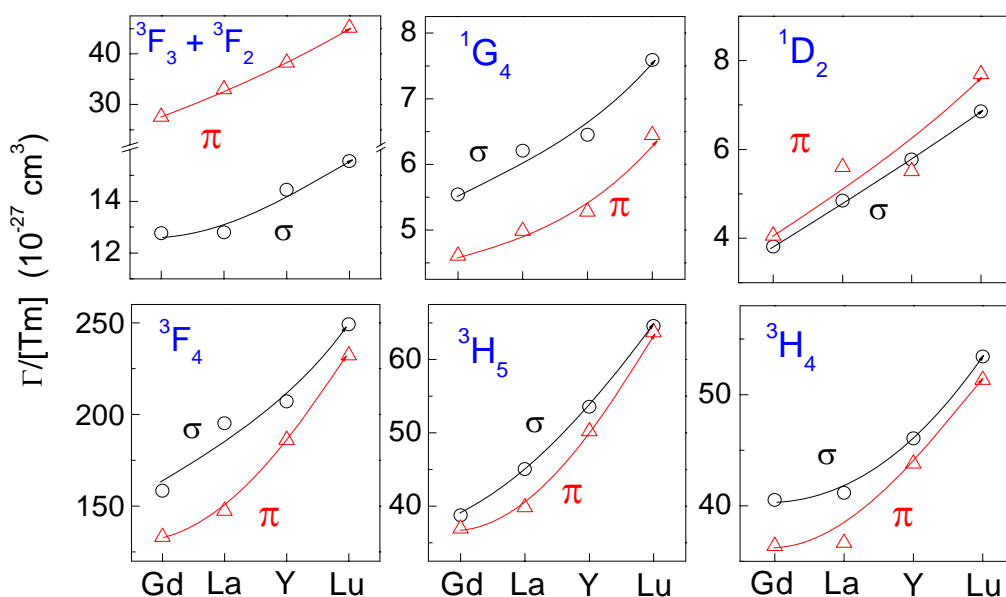
**Figura 7.6.** Energía del desdoblamiento ( $\Delta E$ ) de los multipletes de  $\text{Tm}^{3+}$  para los cuatro monocristales de DW considerados,  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ , T = La, Gd, Y y Lu.



**Figura 7.7.** Posición de los baricentros de los multipletes del  $\text{Tm}^{3+}$  para los cuatro monocristales de DW considerados,  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ , T = La, Gd, Y y Lu.



La sección eficaz de absorción a temperatura ambiente de un multiplete determina su vida media radiativa. Esto fue puesto de manifiesto en los cálculos Judd-Ofelt realizados en las secciones 6.2.(1, 2, 3 y 4).C para los monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{La, Gd, Y y Lu}$ , respectivamente. La Figura 7.8 muestra la información de las secciones eficaces de absorción integradas obtenidas a temperatura ambiente en ambas polarizaciones. De la representación de estos datos resulta evidente que la sección eficaz de cada multiplete aumenta en la secuencia Gd, La, Y y Lu. En consecuencia, la vida media radiativa calculada mediante el formalismo Judd-Ofelt de todos los multipletes de  $\text{Tm}^{3+}$  se espera que disminuya en el mismo orden (Gd, La, Y y Lu) como de hecho puede observarse de la comparación de las Tablas 6.4, 6.6, 6.8 y 6.10 para los monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{La, Gd, Y y Lu}$ , respectivamente.



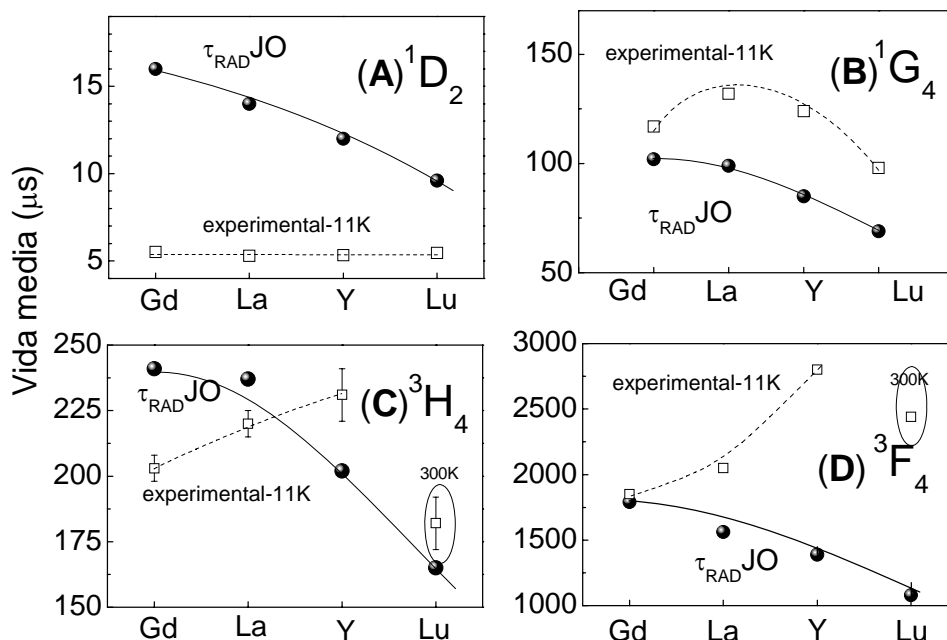
**Figura 7.8.** Evolución de las secciones eficaces integradas de absorción del  $\text{Tm}^{3+}$  a temperatura ambiente,  $\Gamma/[\text{Tm}]$ , en los monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  ( $T = \text{Gd, La, Y y Lu}$ ). **Notas:**  $\Delta$  = espectros  $\pi$ ,  $\circ$  = espectros  $\sigma$ .

La Figura 7.9 muestra una representación de las vidas medias radiativas de los multipletes relevantes para las transiciones láser del  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_4$ . Dado que estos valores son producto de un cálculo basado en las propiedades del  $\text{Tm}^{3+}$  en disoluciones acuosas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dopado con Tulio, es necesario verificar la validez de la aproximación Judd-Ofelt. Para ello la Figura 7.9 también incluye los resultados de la medida experimental de la vida media de los citados multipletes, en las condiciones en que ésta debe aproximarse más al valor radiativo, esto es, midiéndola a baja temperatura en muestras donde las interacciones Tm-Tm puedan desprejarse (baja concentración de Tulio)..

La vida media experimental del multiplete  $^1\text{D}_2$ , Figura 7.9.A, resulta muy poco dependiente del monocristal considerado, y en todos los casos es inferior a la vida media radiativa. La vida media experimental del multiplete  $^1\text{G}_4$  es en todos los casos superior a los valores resultantes de los cálculos JO lo cual obviamente no es posible.

No obstante, aún este resultado podría ser aceptable ya que la incertidumbre de los cálculos JO es grande y la diferencia entre los resultados del cálculo y el experimento es del orden del 25%. Ahora bien, la comparación de los resultados del cálculo JO y los experimentos en relación a los multipletes  $^3\text{H}_4$  (Figura 7.9.C) y  $^3\text{F}_4$  (Figura 7.9.D) ponen de manifiesto las severas limitaciones del cálculo. Aún cuando no

disponemos de medidas adecuadas para el  $\text{NaLu(WO}_4)_2\text{:Tm}$  en estos dos multipletes, la tendencia de la vida media experimental es creciente en la secuencia Gd, La, Y, contrariamente a la predicción del cálculo. Debemos pues concluir que los parámetros espectroscópicos obtenidos mediante el modelo de Judd-Ofelt tienen una validez limitada en el caso del  $\text{Tm}^{3+}$  y que a la hora de realizar cálculos de eficiencia láser que involucren valores de vidas medias y/o eficiencias de absorción y emisión debe darse prevalencia a los valores obtenidos experimentalmente en las condiciones adecuadas.



**Figura 7.9.** Comparación de la vida media radiativa obtenida de los cálculos JO (puntos llenos) y experimental obtenida a  $\approx 11 \text{ K}$  en muestras con baja concentración de Tulio (puntos huecos) de los multipletes  $^1D_2$ ,  $^1G_4$ ,  $^3H_4$  and  $^3F_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en monocristales de  $\text{NaT(WO}_4)_2$  (T= Gd, La, Y y Lu).

De aquí en adelante nos ceñiremos a los niveles del  $\text{Tm}^{3+}$  que participan en la emisión láser en  $\lambda \approx 1.95 \mu\text{m}$ , es decir, el nivel de bombeo  $^3H_4$  y el de emisión  $^3F_4$ . A la hora de comparar las secciones eficaces tanto de absorción como de emisión, las magnitudes fundamentales a tener en cuenta son: el valor y posición de su máximo y la anchura espectral (medida a mitad de altura). La sección eficaz de ganancia aporta indicios sobre la viabilidad laser de los cristales. Las Tablas 7.3, 7.4 y 7.5 recogen una comparación de estos valores a temperatura ambiente en los cuatro cristales considerados. Estas tablas reproducen resultados contenidos en las Figuras 6.7, 6.8, 6.9, 6.13, 6.14, 6.15, 6.19, 6.20, 6.21, 6.24, 6.25 y 6.26.

Bombeo = Transición $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ .					
Matriz		NaLaW	NaGdW	NaYW	NaLuW
$\sigma_{A,MAX}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\sigma$	3.96	2.69	3.75	3.98
	$\pi$	1.39	1.16	1.51 1.44 (795nm)	1.72 1.60 (795nm)
$\Delta\sigma_A$ (nm)	$\sigma$	5.8	8.2	7.7	8.2
	$\pi$	10.8	14.2	14	14.6
$\lambda_{A,MAX}$ (nm)	$\sigma$	795	795	795	795
	$\pi$	795	795	782	781

**Tabla 7.3.** Parámetros de la  $\sigma_A$  correspondientes a la transición  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  del Tulio en DW de Sodio. **Notas:**  $\sigma_{A,MAX}$  = valor máximo de  $\sigma_A$ ;  $\lambda_{A,MAX}$  = posición del máximo;  $\Delta\sigma_A$  = anchura a mitad de altura medida para  $\lambda = 795 \text{ nm}$ . La abreviatura NaTW se refiere a  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ .

Emisión láser = Transición $^3H_6 \leftrightarrow ^3F_4$ .					
Matriz		NaLaW	NaGdW	NaYW	NaLuW
$\sigma_{A,MAX}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\sigma$	1.60	1.06	1.60	1.85
	$\pi$	1.60	0.94	1.68	2.35
$\Delta\sigma_A$ (nm)	$\sigma$	76	100	88	90
	$\pi$	38.7	56	44	41
$\lambda_{A,MAX}$ (nm)	$\sigma$	1740	1742	1744	1744
	$\pi$	1698	1700	1701	1700
$\sigma_{E,MAX}$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\sigma$	1.80	1.22	1.77	2.06
	$\pi$	1.40	1.10	1.46	1.80
$\Delta\sigma_E$ (nm)	$\sigma$	70	100	82	80
	$\pi$	94	102	104	105
$\lambda_{E,MAX}$ (nm)	$\sigma$	1788	1795	1795	1797
	$\pi$	1840	1847	1846	1840

**Tabla 7.4.** Parámetros de la  $\sigma_A$  y  $\sigma_E$  para la transición  $^3H_6 \leftrightarrow ^3F_4$  de Tulio en DW de Sodio. **Notas:**  $\sigma_{A,MAX}$ ,  $\sigma_{E,MAX}$  = valor máximo de  $\sigma_A$  y  $\sigma_E$ ;  $\lambda_{A,MAX}$ ,  $\lambda_{E,MAX}$  = posición del máximo;  $\Delta\sigma_A$ ,  $\Delta\sigma_E$  = anchura a mitad de altura de  $\sigma_A$  y  $\sigma_E$  en  $\lambda = 795 \text{ nm}$ . La abreviatura NaTW se refiere a  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ .

Balance Absorción-Emisión para la Transición $^3H_6 \leftrightarrow ^3F_4$ .					
Matriz		NaLaW	NaGdW	NaYW	NaLuW
$\sigma_{GAN,MAX}$ ( $10^{-21} \text{ cm}^2$ )	$\sigma$	2.52	2.24	2.65	3.00
	$\pi$	3.32	2.64	3.55	4.42
$\lambda_{GAN,MAX}$ (nm)	$\sigma$	1855	1875	1880	1880
	$\pi$	1849	1860	1859	1860
$\Delta\sigma_{GAN}$ (nm)	$\sigma$	~170	~220	~190	~180
	$\pi$	~170	~260	~190	~180

**Tabla 7.5.** Parámetros de  $\sigma_{GAN}$  relativos a la transición  $^3H_6 \leftrightarrow ^3F_4$  del Tulio en DW de Sodio considerando un factor de inversión de población  $\beta = 0.4$ . **Notas:**  $\sigma_{GAN,MAX}$  = valor máximo de  $\sigma_{GAN}$ ;  $\lambda_{GAN,MAX}$  = posición del máximo;  $\Delta\sigma_{GAN}$  = anchura a nivel cero. La abreviatura NaTW se refiere a  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ .

En todos los cristales estudiados, la intensidad de la sección eficaz de absorción del bombeo ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) es más del doble en la configuración  $\sigma$  que en  $\pi$ , ver Tabla 7.3. Esto nos lleva a la conclusión de que para alcanzar el mismo nivel de absorción del bombeo, el espesor de las muestras que se preparen para experiencias de operación láser en configuración  $\pi$  debe ser al menos el doble que las utilizadas en configuración  $\sigma$ . Por contra, la sección eficaz de absorción de la transición  $^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$  es similar en ambas polarizaciones (ver Tabla 7.4) por lo que las pérdidas ópticas por reabsorción se espera que sean mayores en la configuración  $\pi$  debido al mayor tamaño de muestra. Dicho de otro modo la configuración  $\sigma$  parecería a priori más favorable para la operación láser. Sin embargo la sección eficaz de ganancia  $\pi$  es mayor que la  $\sigma$  (ver Tabla 7.5) por lo que la eficiencia de operación láser depende más de la forma y el rango de solapamiento absorción-emisión que de los valores máximos de las secciones eficaces.

Las Tablas 7.3, 7.4 y 7.5 muestran la singularidad de la matriz de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ . Aún cuando los valores máximos de las secciones eficaces de absorción y emisión son de los más altos, su anchura es generalmente inferior al resto de los casos, lo que implica a priori un menor rango de sintonía láser y eventualmente menor potencial para la generación de pulsos ultracortos (fs) mediante anclaje de modos.

Las medidas espectroscópicas predicen que los dobles wolfratos con Tulio serán láseres sintonizables en un amplio ancho de banda, desde 170 nm en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  hasta aproximadamente 260 nm en  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  con polarización  $\pi$ .

El análisis de los resultados de la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$  resulta complejo. Por un lado en las Tablas 6.4, 6.6, 6.8 y 6.10 se observa que los valores obtenidos mediante los métodos de Judd-Ofelt y Fuchtbauer-Ladenburg son básicamente coincidentes. Sin embargo acabamos de discutir en la Figura 7.9 que estos valores son inferiores a las medidas experimentales a baja temperatura en cristales con baja concentración de Tulio, lo cual indica que los valores radiativos calculados están subestimados. Esta incertidumbre impide realizar cálculos acertados de la importancia de los procesos no radiativos desde este multiplete. No obstante los resultados de la Sección 6.3 dejan claro que el aumento de la concentración de Tulio favorece el proceso de difusión de la excitación y por consecuencia la probabilidad de encontrar un defecto donde la desexcitación se produzca de manera no radiativa.

Habida cuenta que los experimentos de operación láser se realizan con haces de bombeo fuertemente focalizados y en consecuencia la longitud de las muestras está limitada a sólo algunos milímetros, es necesario alcanzar un equilibrio entre el aumento de la concentración de Tulio requerida para una absorción suficiente (entre el 70% y el 90% en 2 mm de muestra) de la energía del bombeo en el nivel  $^3\text{H}_4$  (y su transferencia al multiplete  $^3\text{F}_4$ ) y la pérdida de eficiencia luminiscente del multiplete  $^3\text{F}_4$  inducida por el aumento de la concentración de Tulio (véase Tabla 6.13). Afortunadamente, y aún a pesar de las posibles incertidumbres asociadas a la medida experimental de la vida media del multiplete  $^3\text{F}_4$ , su disminución con el aumento de la concentración de Tulio es moderada de manera que este equilibrio puede alcanzarse en niveles de dopaje de Tulio entre  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

La potencia umbral de bombeo ( $P_u$ ) de un láser de cuatro niveles en régimen continuo está relacionada con el inverso del producto de la sección eficaz de emisión ( $\sigma_{\text{EMI}}$ ) a la longitud de onda de la radiación láser y la vida media del multiplete excitado mediante la relación:<sup>7</sup>

$$P_u = \frac{\pi h \nu \delta}{4 f \eta \tau \sigma_E} (\varpi_c^2 + \varpi_p^2) \quad (7.1)$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  la frecuencia de la luz de bombeo,  $\delta$  son las pérdidas de la cavidad en una vuelta,  $f$  la fracción de población electrónica en el nivel excitado,  $\eta$  la eficiencia cuántica del nivel emisor y  $\varpi_p$ ,  $\varpi_c$  son los radios de los modos ópticos gaussianos del haz de bombeo y de la cavidad óptica.

La Tabla 7.6 da los valores del producto  $\sigma_{ET}$ , inversamente proporcional al umbral láser, para los cuatro cristales considerados, tomando como patrón el máximo de  $\sigma_E$ , y los valores de la vida media experimental del nivel  $^3F_4$  en cristales dopados con un 5 mol% de Tulio en el fundido (ver Tabla 6.13).

	$\sigma_{ET} (10^{-27} m^2 \times s)$			
	NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
[Tm] (cm <sup>-3</sup> )	1.50x10 <sup>20</sup>	2.34x10 <sup>20</sup>	3.07x10 <sup>20</sup>	3.92x10 <sup>20</sup>
$\sigma$	2.68	1.62	3.51	2.47
$\pi$	2.09	1.46	2.89	2.16

**Tabla 7.6** . Comparación del parámetro  $\sigma_{EMI} \times \tau$  en los DW de Sodio. dopados con Tm<sup>3+</sup> al 5 mol% en el fundido.

A la luz de los datos de la Tabla 7.6, el umbral laser más bajo se espera en el NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, seguido del NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y, en último lugar, en NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La orientación  $\sigma$ , debido a su mayor sección eficaz de emisión, contará a priori con menor umbral para el comienzo de la emisión láser que la orientación con polarización  $\pi$ .

Como resumen de lo discutido hasta el momento sobre la valoración de las propiedades espectroscópicas del Tm<sup>3+</sup> en dobles wolfratos de Sodio se concluye que el NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y el NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> presentan las mayores secciones eficaces de absorción, emisión y ganancia y menores umbrales láser. Estas propiedades se unen a la conclusión anterior del crecimiento sobre la bondad de los cristales de ambos compuestos crecidos mediante las técnicas Czochralski y TSSG, respectivamente. Por todo ello, cabe esperar un mejor rendimiento láser de estos dos materiales. La mayor dificultad del NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> reside en la menor tasa de cristalización del método de crecimiento TSSG para producir monocristales, lo que conduce al NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> como el cristal de elección para la implementación de láseres basados en el dopaje con Tm<sup>3+</sup>.

### 7.3. COMPARACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DEL TULIO EN DOBLES WOLFRAMOS DE SODIO Y OTROS CRISTALES LÁSER.

Para valorar la utilidad de un cristal como láser de estado sólido es necesario alcanzar un conocimiento avanzado de su espectroscopia, que nos permita comparar sus propiedades con las de otros cristales ya desarrollados, para encontrar sus oportunidades de aplicación.

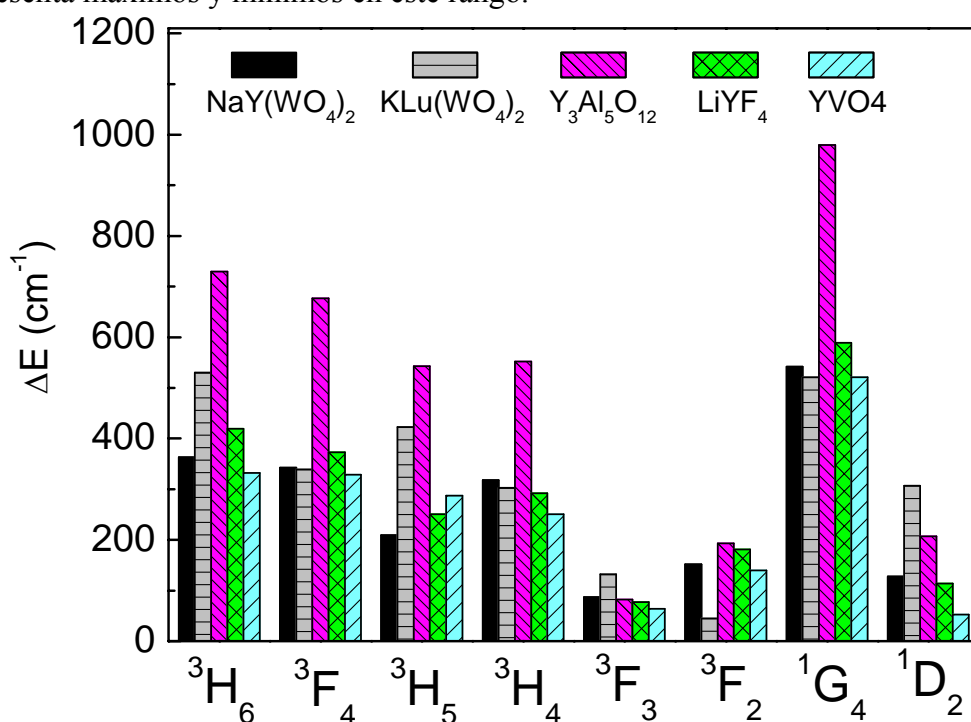
Los dobles wolfratos desordenados de Sodio, NaT(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, compiten tanto con los dobles wolfratos de estructura ordenada, tipo KT(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, cuyas aplicaciones laser se han desarrollado recientemente, como con cristales ampliamente implantados como matrices láser, en particular Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG), LiYF<sub>4</sub> (LYF), y con los vanadatos, de los cuales el más conocido es el YVO<sub>4</sub>. En esta sección se comparan las propiedades espectroscópicas del Tm<sup>3+</sup> en estos cristales para intentar concluir en qué aplicaciones los dobles wolfratos tetragonales pueden resultar más ventajosos.

En términos de la separación entre los niveles de energía del Tm<sup>3+</sup> inducida por el Campo Cristalino la Figura 7.10 resume la situación para diversos multipletes. De la

comparación resulta evidente que el YAG destaca sobre el resto de los cristales por su mayor intensidad de Campo del Cristal. Entre las otras cuatro matrices, no hay ninguna con mayor desdoblamiento en todos los multipletes. Conviene destacar que una separación excesiva entre los diversos niveles de un multiplete puede ser inadecuada para láseres que requieran sintonizabilidad o bien una curva de ganancia óptica espectralmente constante (caso de los láseres con anclaje de modos).

Esta es una situación característica en fluoruros ya que a una intensidad de Campo del Cristal relativamente alta se une una gran estrechez de línea debido al bajo valor de sus fonones.

En el YAG, al ser un óxido con energía de fonón grande, las transiciones ópticas de los lantánidos presentan mayor ensanchamiento inhomogéneo que en fluoruros. En ambos casos los cristales dopados con Tulio poseen la capacidad de ser sintonizables en un rango amplio de longitudes de onda alrededor de  $1.95 \mu\text{m}$ , pero su eficiencia presenta máximos y mínimos en este rango.

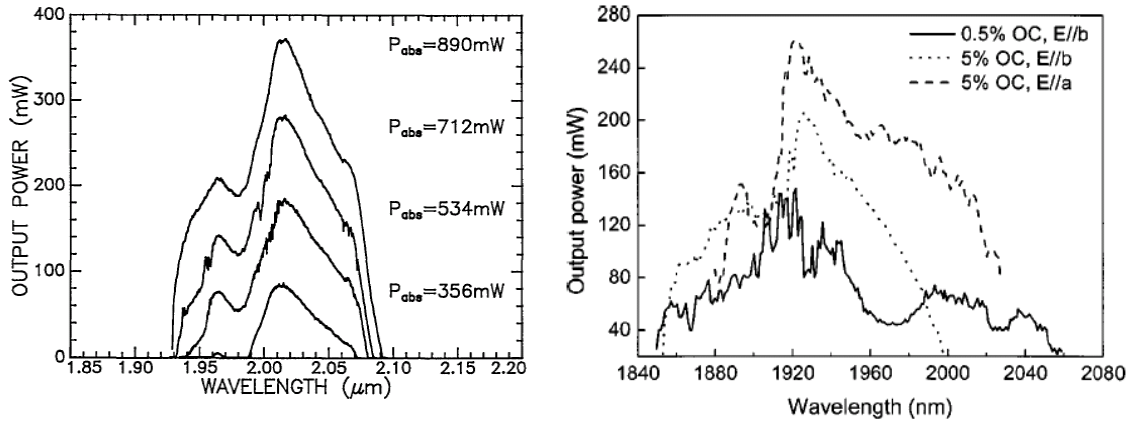


**Figura 7.10.** Comparativa del desdoblamiento de los niveles de energía del  $\text{Tm}^{3+}$  en diversos cristales láser.

Para ilustrar esta situación la Figura 7.11 presenta los resultados de la sintonía de láseres de  $\text{YAG:Tm}^{3+}$  y del cristal  $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Tm}^{3+}$  cuya respuesta se espera similar a la del LYF, si bien la de este último cristal no ha sido encontrada en la literatura consultada.

Podemos observar que aunque el rango de sintonía espectral puede llegar a cubrir más de  $200 \text{ nm}$  en ambos cristales, la eficiencia presenta diversos mínimos relativos. En particular en  $\text{YAG:Tm}^{3+}$  existe sistemáticamente un mínimo entre  $1.95$  y  $2.00 \mu\text{m}$ . La situación es mucho peor en el fluoruro ya que las oscilaciones de la potencia de salida son significativas incluso con pequeños desplazamientos (algunos  $\text{nm}$ ) de la longitud de onda. Debido a estas inestabilidades de los cristales ordenados y como más tarde mostraremos en la presentación de los resultados láser obtenidos en los dobles wolframatos de Sodio, aquí existe una oportunidad de aplicación ya que la mayor anchura espectral de las bandas ópticas del  $\text{Tm}^{3+}$  en los cristales desordenados permite una sintonía más continua. Desde el punto de vista de la eficiencia láser y del umbral de bombeo la Tabla 7.7 resume la comparación entre los cristales ordenados láser antes

citados y las propiedades del  $\text{NaY(WO}_4)_2$ . Esta misma información está representada parcialmente en las Figuras 7.12 y 7.13. En primer lugar, compararemos las secciones eficaces de absorción de la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$  y posteriormente las de absorción, emisión y ganancia (con un factor de inversión de población  $\beta = 0.4$ ) relativas a la transición  $^3\text{F}_4 \leftrightarrow ^3\text{H}_6$  (1.95  $\mu\text{m}$ ).



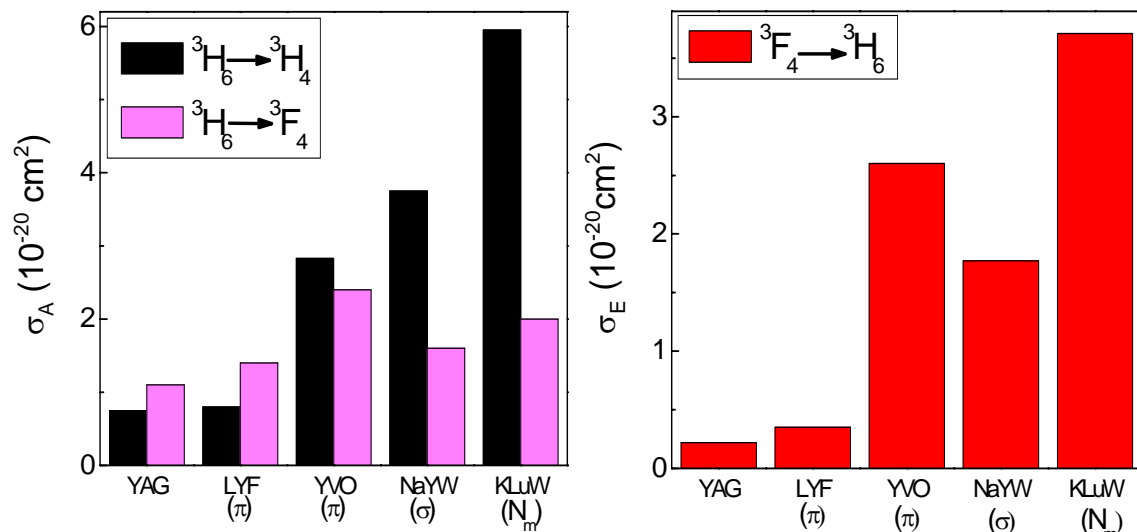
**Figura 7.11** Sintonía a temperatura ambiente de los láseres de YAG:Tm (izquierda) Ref. 8 con una transmisión del acoplador de salida de 2.5% y de  $\text{BaY}_2\text{F}_8$ :Tm (derecha) Ref. 9.

Transición $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$										
	$\text{NaY(WO}_4)_2$		$\text{KLu(WO}_4)_2$			YAG	$\text{LiYF}_4$		$\text{YVO}_4$	
Orientación	$\sigma$	$\pi$	$N_g$	$N_m$	$N_p$		$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$
$\sigma_A (10^{-20} \text{cm}^2)$	3.75	1.44	0.62	5.95	9.96	0.75	0.36	0.80	1.78	2.83
$\lambda_{A, \text{MAX}} (\text{nm})$	795	795	802	802	793.5	785	790	780	794	800
$\Delta\sigma_A (\text{nm})$	7.7	14	2.50	4.00	1.40	-	10	7	8.4	7

Transición $^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$									
	$\text{NaY(WO}_4)_2$		$\text{KLu(WO}_4)_2$		YAG	$\text{LiYF}_4$		$\text{YVO}_4$	
Orientación	$\sigma$	$\pi$	$N_m$	$N_p$		$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$
$\sigma_A (10^{-20} \text{cm}^2)$	1.60	1.68	2.00	2.40	1.10	0.31	1.40	1.85	2.40
$\lambda_{A, \text{MAX}} (\text{nm})$	1744	1701	1779	1674	1625	1744	1682	1742	1750
$\sigma_E (10^{-20} \text{cm}^2)$	1.77	1.46	3.71	1.58	0.22	0.25	0.40	1.75	2.6
$\lambda_{E, \text{MAX}} (\text{nm})$	1795	1846	1841	1820	2011	1742	1683	1805	1800
$\sigma_{\text{GAN}} (10^{-21} \text{cm}^2)$	2.65	3.55	7.0	4.1	-	0.57	1.2	2.0	1.5
$\Delta\sigma_{\text{GAN}} (\text{nm})$	190	190	270	300	-	120	210	100	140
Ref.	Esta Tesis		10, 11		12, 13	14		15, 16	

	$\text{NaY(WO}_4)_2$	$\text{KLu(WO}_4)_2$	YAG	$\text{LiYF}_4$	$\text{YVO}_4$
[Tm] (mol%)	5	5	3.5	0.5	5
$\tau(^3\text{F}_4)$ ( $\mu\text{s}$ )	1980	900	10100	15600	800
$\tau_{\text{RAD}}(^3\text{F}_4)$ ( $\mu\text{s}$ )	1080 (JO)	-	-	15000 (FL)	1208 (JO)
Ref.	Esta tesis	10	17	14	18

**Tabla 7.7.** Secciones eficaces de las transiciones  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$  y  $^3\text{H}_6 \leftrightarrow ^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en diferentes cristales láser. Las referencias incluyen datos relativos a las dos partes de la tabla. Vida media radiativa y experimental del multiplete  $^3\text{F}_4$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en dobles wolframatos tetragonales y en otros cristales láser. **Notas:** los valores para la sección de ganancia ( $\sigma_{\text{GAN}}$  y  $\Delta\sigma_{\text{GAN}}$ ) corresponden a un valor de inversión de población electrónica  $\beta = 0.4$ .

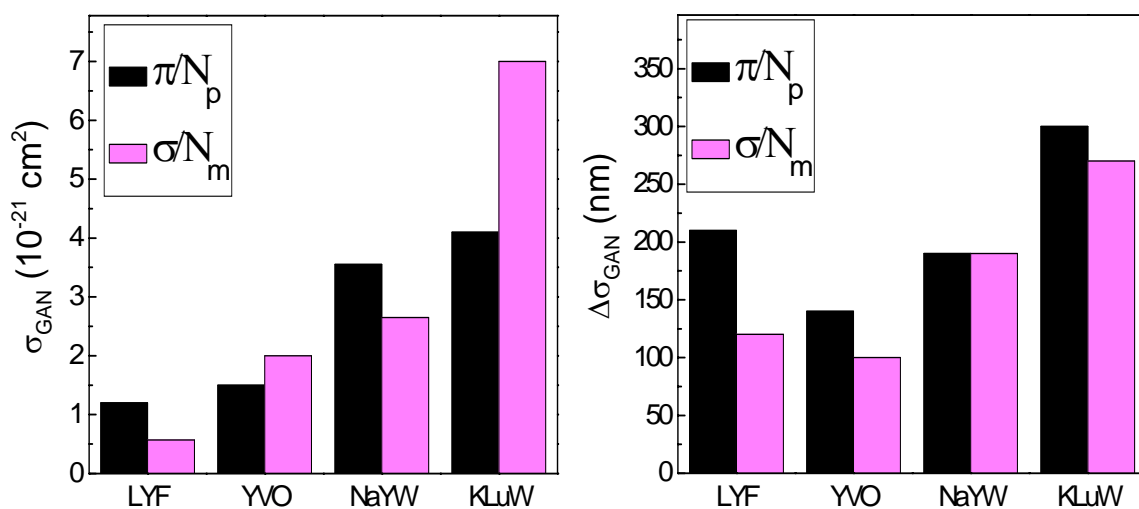


**Figura 7.12.** Comparación de las secciones eficaces de absorción,  $\sigma_A$  (izquierda) y emisión,  $\sigma_E$  (derecha) del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y otros cristales láser.

Los datos anteriores, permiten comparar las propiedades espectroscópicas de los dobles wolframatos tetragonales respecto a los cristales láser bien establecidos.

Se aprecia que la sección eficaz de absorción del multiplete de bombeo  $^3\text{H}_4$  es máxima en los dobles wolframatos ordenados, tipo  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  monoclinicos. A continuación el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  tetragonal posee valores mayores que el  $\text{YVO}_4$  y otros vanadatos, y en estos últimos es aún mayor que las secciones obtenidas en  $\text{LYF}_4$  y YAG. La sección eficaz de absorción del multiplete  $^3\text{F}_4$  es inferior a la del multiplete  $^3\text{H}_4$ , pero su comportamiento relativo es similar, a excepción de que ahora el vanadato posee mayor valor que el  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .

Debido al principio de reciprocidad las secciones eficaces de emisión del multiplete  $^3\text{F}_4$  se comportan de manera similar a las de absorción, esto es, los mayores valores se obtienen tanto para los dobles wolframatos monoclinicos como para el vanadato. A continuación los dobles wolframatos tetragonales presentan valores menores, pero siempre superiores a los obtenidos en el  $\text{LiYF}_4$  y en YAG.



**Figura 7.13.** Comparación del máximo y ancho de banda de la sección eficaz de ganancia,  $\sigma_{GAN}$ , del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y otros cristales láser.



La Figura 7.13, muestra que tanto los valores máximos como la extensión espectral del rango de valores positivos de la sección eficaz de ganancia son mayores o del mismo orden en los dobles wolfratos monoclinicos y tetragonales considerados, que en el  $\text{YVO}_4$  o el  $\text{LiYF}_4$ . La diferencia es especialmente marcada en el rango de valores positivos, lo que indica un menor grado de solapamiento entre la absorción y la emisión en los wolfratos que en los otros materiales. Esto puede comprobarse al comparar la Figura 5 de la Ref. 16, con las Figuras 6.8, 6.14, 6.20, 6.25 del Capítulo VI.

La Tabla 7.7 incluye los valores de la vida media radiativa y experimental de los materiales analizados en esta sección. De los resultados indicados en la tabla, se concluye que los dobles wolfratos tienen una vida media del estado excitado  $^3\text{F}_4$  más larga que el vanadato de Itrio, aunque inferior al YAG y  $\text{LiYF}_4$ . Esta conclusión, es igualmente válida en comparación con otros vanadatos como el de Gd o el de Lu. En relación a las matrices ordenadas y desordenadas, no es posible establecer una comparación definitiva, debido a la fuerte dependencia de la vida media con la concentración. Fuera de esta dificultad, si puede indicarse, que  $\tau$  es lo suficientemente grande, para evitar un despoblamiento electrónico rápido del nivel de emisión, por lo que se garantiza la inversión de población necesaria en la operación láser.

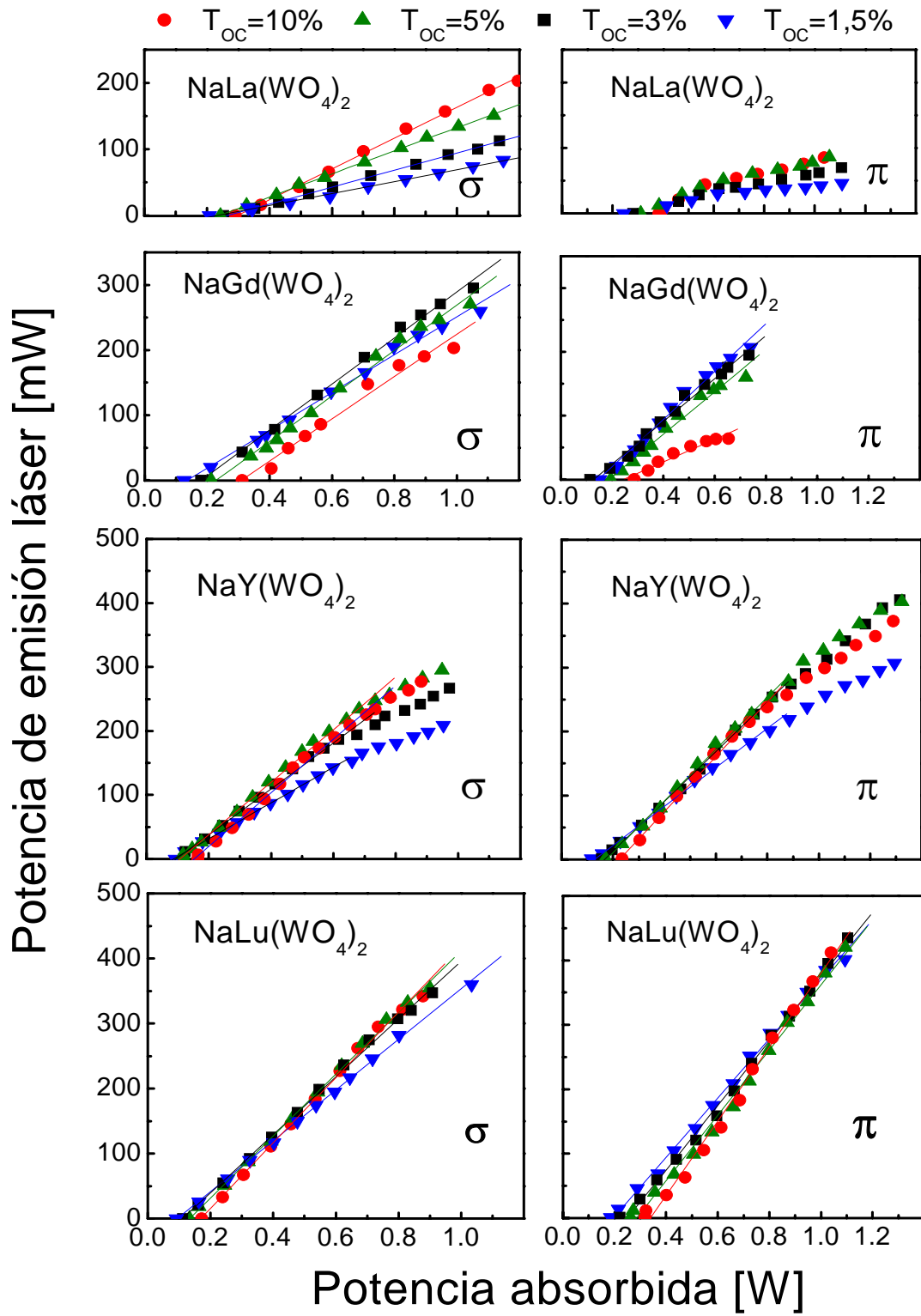
En resumen, el conjunto de las propiedades espectroscópicas del  $\text{Tm}^{3+}$  en los dobles wolfratos tetragonales es similar al observado en los vanadatos de tierra rara. Poseen secciones eficaces mayores que el YAG y que el  $\text{LiYF}_4$ , si bien claramente inferiores a los fases monoclinicas de los dobles wolfratos. La intensidad del Campo del Cristal es similar a la observada en dobles wolfratos monoclinicos,  $\text{LiYF}_4$  o vanadatos y siempre muy inferior a la del YAG.

#### 7.4. OPERACIÓN LÁSER EN RÉGIMEN CONTINUO DE DOBLES WOLFRAMOS TETRAGONALES DOPADOS CON TULIO

La eficiencia láser de los monocristales con  $\text{Tm}^{3+}$  crecidos en este trabajo ha sido comprobada en el instituto Max Born de Berlín. Para ello se utilizó una cavidad óptica de cuatro espejos compensada en astigmatismo. El bombeo se realizó con un láser de Ti-zafiro y como acoplador de salida se utilizaron espejos con diferentes transmisiones:  $T_{OC} = 1.5, 3, 5$  y  $10\%$ . Para las medidas de sintonizabilidad se incorporó un filtro birrefringente intracavidad. El esquema de la cavidad puede encontrarse en Ref. 3,4.

Típicamente se analizó el comportamiento láser de cristales dopados con Tulio nominalmente al  $5 \text{ mol}\%$ , pero debido al diferente coeficiente de segregación del Tulio las concentraciones de este ión en el cristal variaron significativamente, por lo que se prepararon muestras de diferentes espesores a fin de igualar en la medida de lo posible la absorción del haz de bombeo en el rango  $70\text{-}80\%$  de absorción.

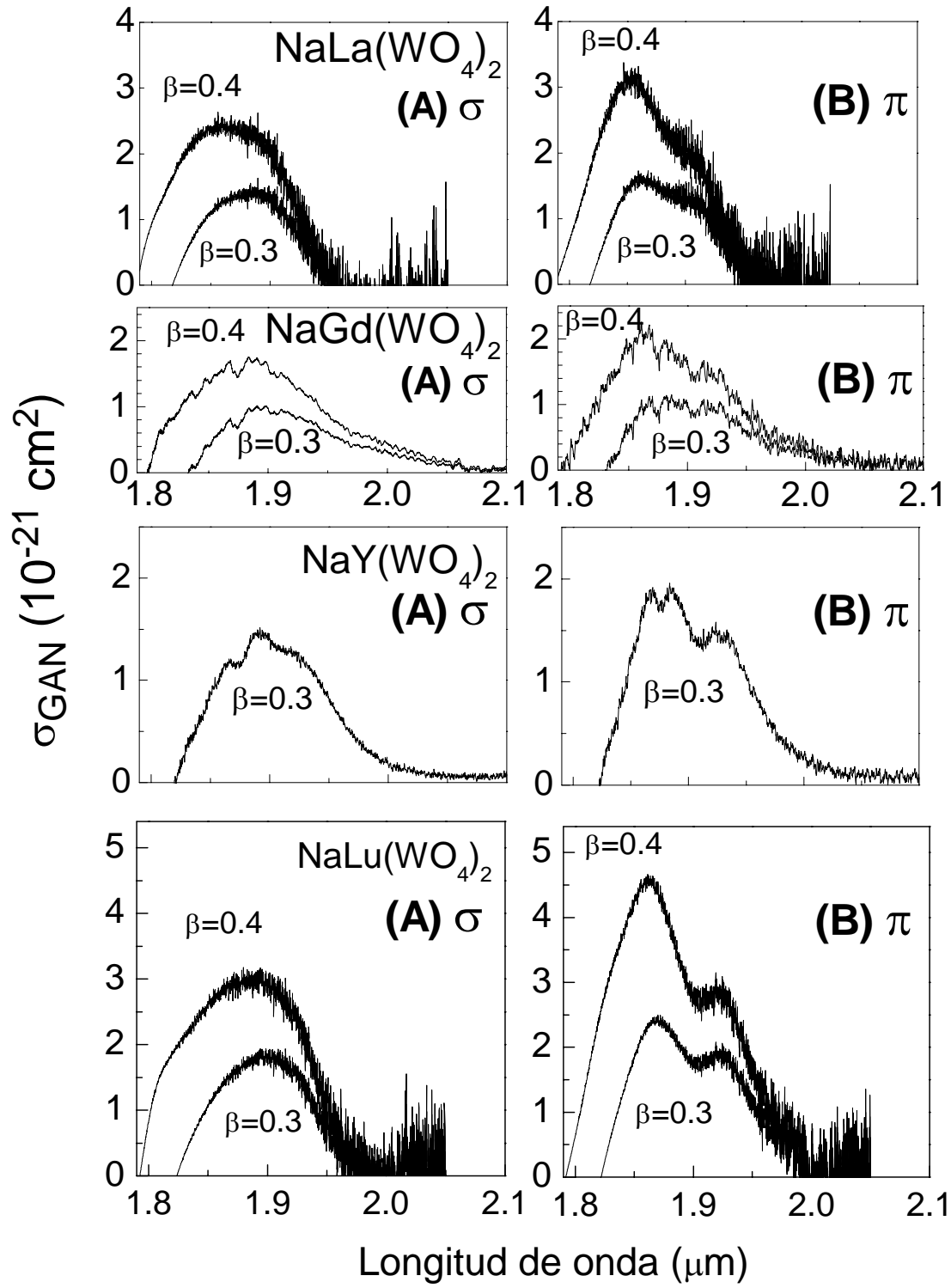
La Figura 7.14 presenta una comparación de la potencia laser emitida por los cristales frente a la potencia de bombeo absorbida y la Tabla 7.8 resume diversos parámetros que caracterizan la eficiencia láser de los monocristales. La eficiencia láser ( $\eta$ ), definida en términos de la potencia emitida frente a la potencia absorbida, de los cristales de dobles wolfratos tetragonales de Gd, Y y Lu es claramente superior a los que contienen La. Este resultado bien pudiera estar relacionado con la menor absorción de las muestras de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  utilizadas, si bien parece más plausible asociarlo con la menor calidad óptica de las muestras. Por el contrario los cristales con Gd, Y o Lu presentan eficiencias en el rango  $30\text{-}60\%$ , con menor diferencia entre ellos. La máxima eficiencia obtenida fue del  $57.5\%$  en la orientación  $\pi$  del  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ . En este cristal, se alcanzaron unos  $437 \text{ mW}$  de potencia de salida con  $1.1 \text{ W}$  de luz absorbida.



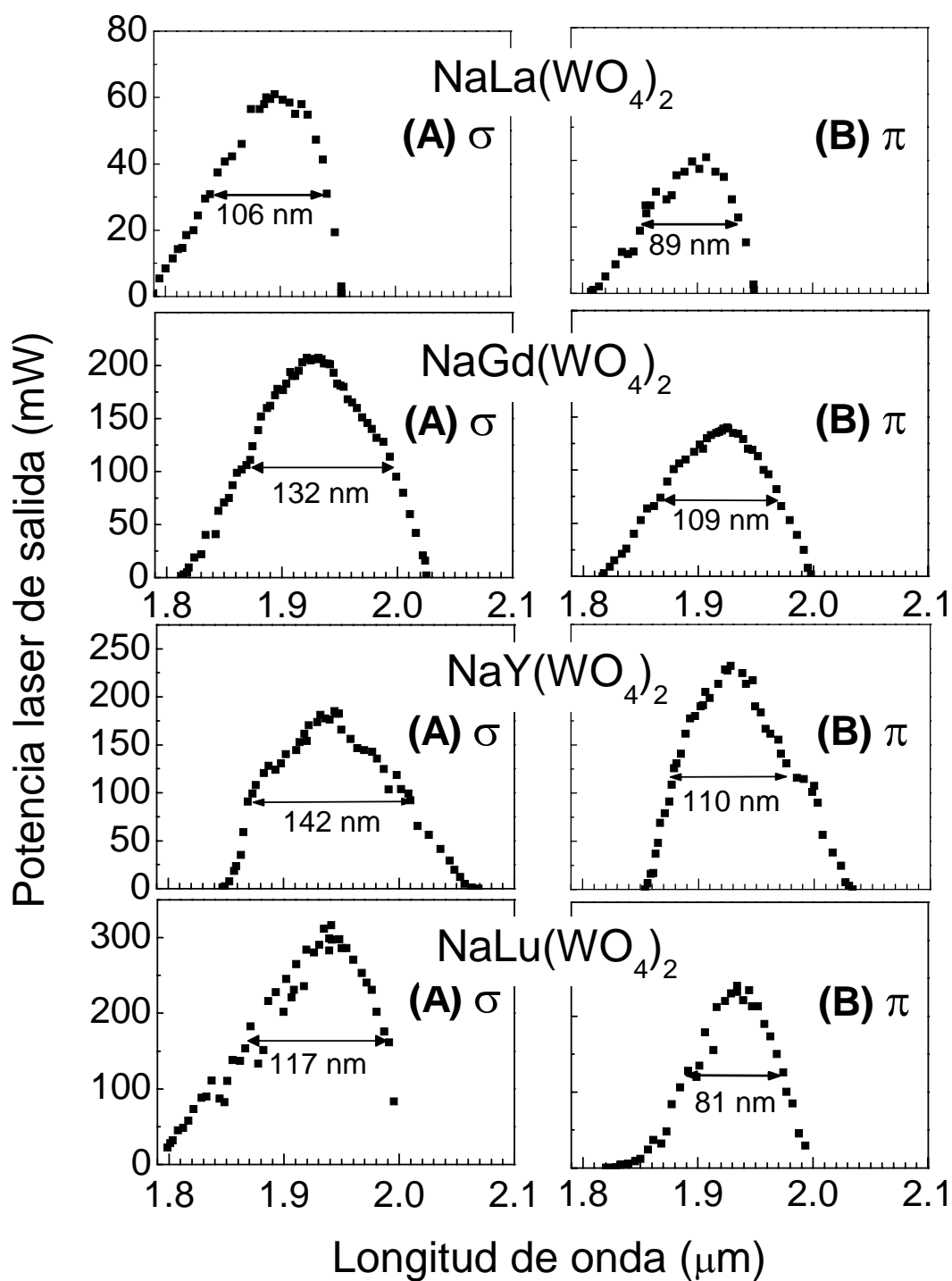
**Figura 7.14.** Eficiencia de operación láser a temperatura ambiente obtenida en régimen continuo con cristales de doubles wolframatos de Sodio dopados con Tulio.

$\sigma$	Cristal [Tm] ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )	$\lambda_{\text{EXC}}$ (nm) Espesor (mm)	$\alpha$ (%) $\alpha$ $\lambda_{\text{EXC}}$	$T_{\text{OC}} = 1.5\%$			$T_{\text{OC}} = 3\%$			$T_{\text{OC}} = 5\%$			$T_{\text{OC}} = 10\%$		
				$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)
$\sigma$	NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1.50	794.5 3.6	-	9	209	1910	12.8	252	1896	17.4	243	1895	23.2	290	1888
	NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2.34	795.5 -	78	29	126	1943	35.3	182	1925	34.9	212	1918	32.4	312	1895
	NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3.07	796.3 1.26	73	27.9	93	1966	35.9	119	1956	40.97	121	1946	41.9	165	1938
	NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3.92	797 1.29	83	39.8	92	1943	44.5	111	1937	47.5	134	1926	50.3	172	1919
$\pi$	Cristal [Tm] ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )	$\lambda_{\text{EXC}}$ (nm) Espesor (mm)	$\alpha$ (%) $\alpha$ $\lambda_{\text{EXC}}$	$T_{\text{OC}} = 1.5\%$			$T_{\text{OC}} = 3\%$			$T_{\text{OC}} = 5\%$			$T_{\text{OC}} = 10\%$		
				$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)	$\eta$ (%)	$P_{\text{UMB}}$ (mW)	$\lambda_{\text{EMI}}$ (nm)
$\pi$	NaLa(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1.50	794.5 3.6	-	-	244	1918	-	280	1908	17.4	311	1895	23.2	384	1880
	NaGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2.34	795.6 3.0	54	33.5	114	1943	37.4	153	1925	33.2	194	1917	17.7	286	1896
	NaY(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3.07	796.3 3.17	80	30.5	116	1955	38.96	155	1949	40.48	170	1934	42.91	235	1923
	NaLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 3.92	796 2.14	76	46.1	186	1931	50.0	221	1924	50.7	262	1924	57.5	318	1923

**Tabla 7.8.** Valores de los parámetros de operación láser en régimen continuo y a temperatura ambiente de monocristales de dobles wolfratos dopados con Tulio. **Notas:**  $\lambda_{\text{EXC}}$ , longitud de onda de excitación del láser de Ti-zafiro.  $\alpha$ , absorción óptica del bombeo para una potencia óptica inferior a la potencia umbral ( $P_{\text{UMB}}$ ).  $T_{\text{OC}}$ , transmisión del acoplador de salida.  $\eta$ , eficiencia láser respecto a la potencia de bombeo absorbida.  $\lambda_{\text{EMI}}$ , longitud de onda de emisión láser.



**Figura 7.15.** Secciones eficaces de ganancia de los dobles wolfratos tetragonales de Sodio dopados con Tulio para diversos factores de inversión de población. (A) Polarización  $\sigma$ . (B) Polarización  $\pi$ .



**Figura 7.16.** Curvas de sintonía de la emisión laser a temperatura ambiente de los monocristales de dobles wolframatos tetragonales de Sodio con Tulio. La transmisión del acoplador de salida fue de  $T_{\text{OC}} = 3\%$ . (A) Polarización  $\sigma$ . (B) Polarización  $\pi$ .

Mayor diferencia existe, sin embargo, en la linealidad de la respuesta obtenida entre diferentes cristales. Mientras que el  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  presenta buena linealidad, el resto de cristales presentan desviaciones, más notables en la orientación  $\pi$ , presuntamente debidas al calentamiento de la muestra.

En términos de la eficiencia láser,  $\eta$ , no existen grandes diferencias entre las dos polarizaciones, si bien en  $\pi$  es ligeramente mayor.

La modificación de la transmisión del espejo acoplador de salida tiene por efecto la variación de la potencia umbral, requerida para obtener radiación estimulada, así como la longitud de onda de emisión. En general la potencia umbral aumenta al aumentar la transmisión del acoplador de salida. Esto es consistente con la presencia de mayores pérdidas ópticas.

Por otra parte la longitud de onda de la emisión se desplaza sistemáticamente hacia valores menores al aumentar la transmisión del acoplador de salida, ver Tabla 7.8. Esta disminución se corresponde con el desplazamiento del máximo de la sección eficaz de ganancia mostrada en las Figuras 6.9, 6.15, 6.21 y 6.26, por lo que la condición de laseo requiere aumentar el factor de inversión de población a fin de inducir transparencia en el medio y compensar de esta forma las pérdidas ópticas.

Las Figuras 7.15 y 7.16 presentan respectivamente la distribución espectral de las secciones eficaces de ganancia y el rango espectral de sintonía láser. Ambas distribuciones espectrales coinciden aceptablemente para valores del coeficiente de inversión de población entre  $\beta = 0.3$  y  $0.4$ . En casi todos los monocristales el rango de sintonía comienza aproximadamente en 1800 nm. El cristal de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  presenta emisión láser sólo hasta aproximadamente 1950 nm, mientras que en el resto de monocristales analizados la sintonía láser alcanza longitudes de onda incluso ligeramente por encima de 2000 nm. De todas las matrices estudiadas el mayor rango de sintonía se ha obtenido en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2\text{:Tm}$  con una anchura a la mitad de intensidad del máximo de 142 nm y sintonizable desde 1845 nm hasta 2059 nm.

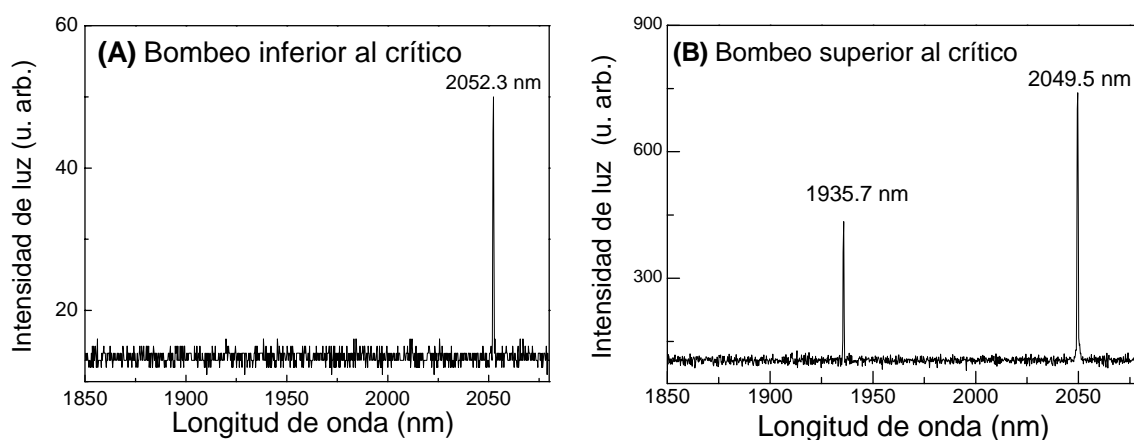
Ciertamente todos estos parámetros de eficiencia láser pueden ser muy sensibles a la calidad óptica de las muestras empleadas. No obstante la sistemática de los datos permite proponer cierta generalización. Por un lado, el  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , cuyas bandas espectrales son más estrechas que en el resto de cristales isoestructurales, presenta a su vez menor rango de sintonía espectral y valores de rendimiento laser discretos.  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  presentan una respuesta láser bastante similar y ambos cristales pueden crecerse mediante el método Czochralski. En algunos cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  se ha observado coloración asociada a la reducción de los cristales. Aunque esta coloración no alcanza la región infrarroja en  $2 \mu\text{m}$  y puede ser eliminada parcialmente mediante tratamientos térmicos, la interacción de los defectos residuales con el  $\text{Tm}^{3+}$  puede inducir fenómenos de relajación no radiativa y ser contraproducente para la emisión laser. Adicionalmente la desviación de la linealidad del rendimiento laser observada en  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  tampoco es favorable para su uso como medio láser. Con todo, los mayores rangos de sintonía espectral se han obtenido en este monocristal. A su favor frente al  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  están los mayores valores de las secciones eficaces de absorción y emisión, así como una vida media del nivel  $^3\text{F}_4$  más elevada.

En resumen, los resultados de demostración láser confirman las conclusiones del crecimiento y espectroscópicas sobre la bondad de los cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  dopados con Tm como láseres sintonizables de estado sólido. Aunque el mejor rendimiento láser del  $\text{Tm}^{3+}$  se ha obtenido en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  y además el cristal aparece libre de los efectos térmicos, al menos para potencias absorbidas inferiores a 1.2 W, la necesidad del uso del método TSSG para su crecimiento limita sus aplicaciones con respecto al  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ .

## 7.5. OPERACIÓN LÁSER DE CRISTALES CODOPADOS CON Tm Y Ho: AMPLIACIÓN DEL RANGO DE SINTONÍA

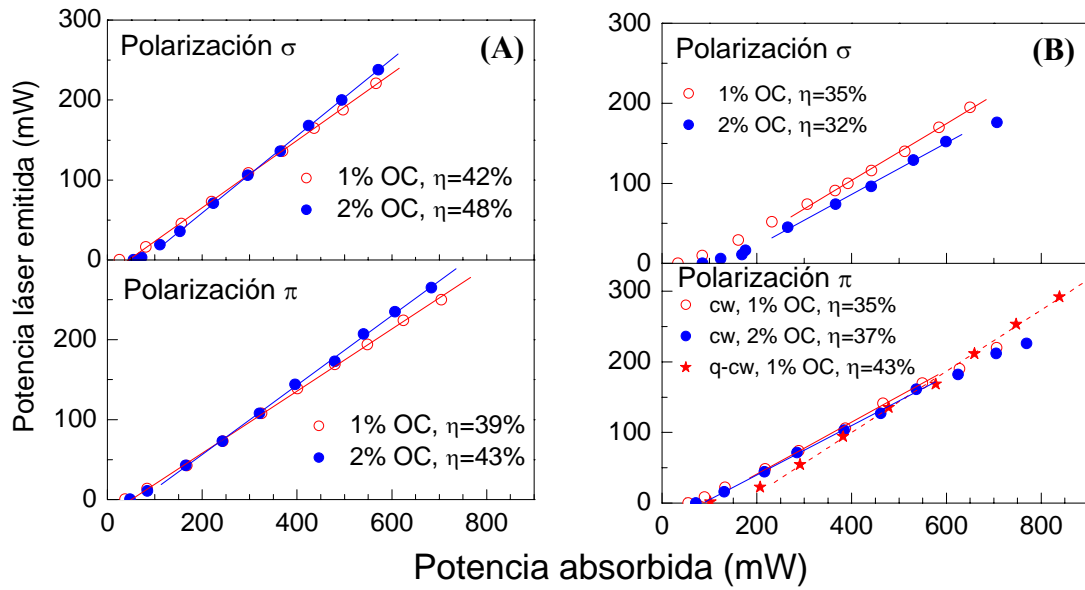
Las experiencias de operación láser a temperatura ambiente de los cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  codopados con Tulio y Holmio fueron realizadas en la Universidad de St. Andrews (Reino Unido). Para ello se utilizó una cavidad óptica de tres espejos compensada por astigmatismo. Los espejos de esta cavidad poseen recubrimientos ópticos adecuados hasta 2100 nm. La excitación del  $\text{Tm}^{3+}$  fue realizada en 795 nm con un láser de Ti-zafiro. Más detalles del equipo experimental utilizado pueden consultarse en la Ref. 19.

Los cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ : 5mol%Tm,0.5mol%Ho exhibieron de manera espontánea la competencia de dos emisiones de luz láser con distintas longitudes de onda. Se observó siempre una emisión próxima a 2050 nm. Adicionalmente, al aumentar la potencia de bombeo por encima de cierto valor crítico también se observó una emisión simultánea en 1935 o 1970 nm. La Figura 7.17 muestra estas dos situaciones. Este comportamiento está relacionado con el esquema de niveles del  $\text{Ho}^{3+}$  mostrado en la Figura 6.41. La emisión en 2050 nm se produce al conjunto de niveles Stark que distan aproximadamente  $250 \text{ cm}^{-1}$  respecto al nivel fundamental  $^5\text{I}_8(0)$  y que en consecuencia están casi vacíos de población electrónica (no existe reabsorción de la emisión). La emisión a los niveles más próximos al fundamental (1970 nm o 1935 nm) posee grandes pérdidas ópticas debido a la población electrónica de estos niveles y por tanto no alcanzan ganancia óptica. Ahora bien, el aumento de la potencia de bombeo induce transparencia en estos canales (aumento de la inversión electrónica entre los multipletes  $^5\text{I}_7$  y  $^5\text{I}_8$ ), lo que posibilita la ganancia óptica a las longitudes de onda más cortas.

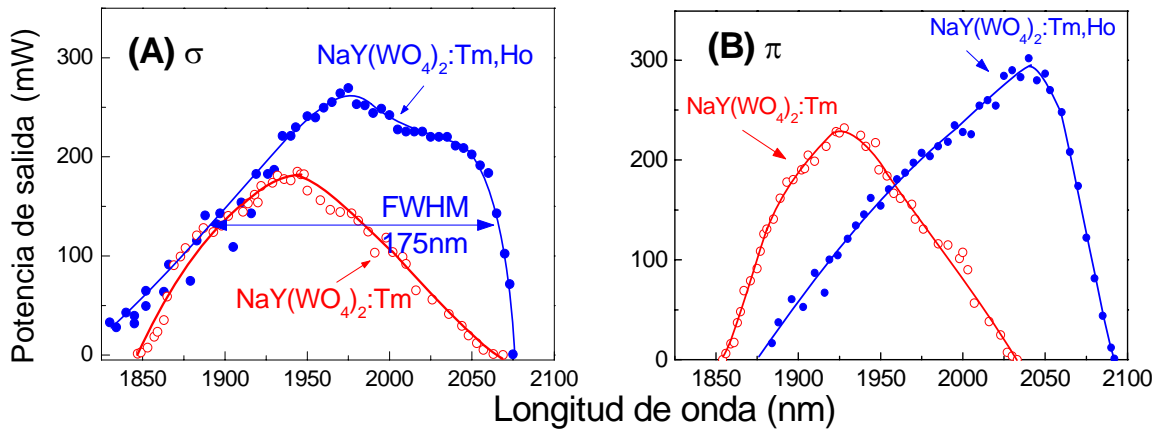


**Figura 7.17.** Espectro de emisión de un láser de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ : 5mol%Tm,0.5mol%Ho para potencias de bombeo inferior (A) o superior (B) a la potencia crítica para obtención de emisión simultánea en dos longitudes de onda.

La Figura 7.18 muestra la relación entre la potencia absorbida y emitida por láseres de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  codopados con 5 mol% Tm y 0.25 mol% ó 0.5 mol% Ho. La eficiencia obtenida fue algo mayor en la configuración  $\sigma$ . Aunque el cristal con 0.5 mol% Ho, presenta menor rendimiento láser en régimen continuo, esto es más bien debido a un efecto del calentamiento de las muestras, ya que en un régimen de bombeo pulsado (modulando la intensidad del haz de bombeo con unas aspas giratorias) el rendimiento láser de los dos cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  disponibles con diferentes concentración de Holmio es similar.



**Figura 7.18.** Rendimiento láser en régimen de bombeo continuo ( $\lambda = 795.5 \text{ nm}$ ) a 300 K de los monocristales de  $\text{NaY(WO}_4)_2$  codopados con 5 mol% Tm y 0.25 mol% Ho (A) o 0.5 mol% Ho (B). El espesor de las muestras usadas en configuración  $\sigma$  fue aproximadamente la mitad que en configuración  $\pi$ . En (B) las estrellas y la línea discontinua representan el rendimiento en régimen de bombeo pulsado.



**Figura 7.19.** Sintonía láser de los cristales de  $\text{NaY(WO}_4)_2:5\text{mol\%Tm}$  (rojo) y  $\text{NaY(WO}_4)_2:5\text{mol\%Tm y } 0.25\text{mol\%Ho}$  (azul) en las configuraciones (A)  $\sigma$  y (B)  $\pi$ . Las líneas son una ayuda visual.

La Figura 7.19 muestra el rango de sintonía láser de un cristal de  $\text{NaY(WO}_4)_2$  codopado con 5 mol% Tm y 0.25 mol% Ho en comparación a un cristal de  $\text{NaY(WO}_4)_2$  dopado sólo con 5 mol% de Tm. Aunque los cristales de  $\text{NaY(WO}_4)_2$  codopados con Ho y Tm emiten luz láser de manera espontánea en los canales de emisión del  $\text{Ho}^{3+}$ , su rango de sintonía láser puede seleccionarse mediante la introducción de un filtro birrefringente que actúa como selector de frecuencia. En este caso el láser puede operar tanto en los canales de emisión del  $\text{Tm}^{3+}$  como en los del  $\text{Ho}^{3+}$ . Tal como se mostró en la Figura 7.16 el rango de emisión del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaY(WO}_4)_2$  abarca en polarización  $\sigma$  desde 1850 nm hasta 2060 nm con un máximo en 1935 nm y ancho a mitad de altura de 142 nm. La sintonía del láser codopado con Tm y Ho comparativamente es más intensa en la región desde 2000 nm hasta 2075 nm lo que aumenta el ancho de la

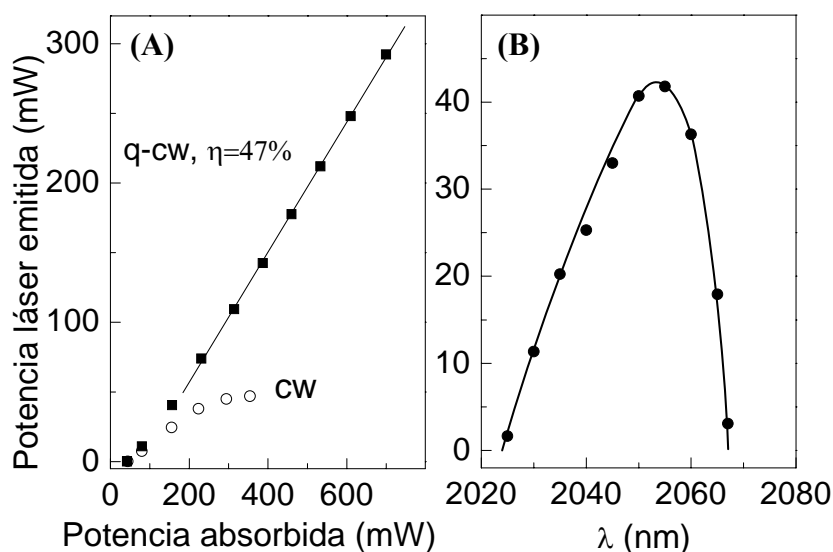


distribución espectral hasta 175 nm y permite disponer de una distribución de potencia de emisión con poca variación de la potencia de salida desde 1950 nm hasta 2050 nm.

Esta distribución es particularmente adecuada para la oscilación multimodal necesaria en el régimen de oscilación de pulsos con anchura temporal de femtosegundos.

En el hipotético caso de que estos 100 nm pudieran ser utilizados de manera eficiente mediante el anclaje de modos para la producción de pulsos láser y en la hipótesis de que los pulsos tuvieran forma de  $\text{sech}^2$ , ( $\tau \times \Delta\nu = 0.314$ ), su duración temporal sería de 42 fs. Como se mencionó en el Capítulo I de Introducción, la carrera por producir pulsos de fs en la región de 2 micras está abierta. En la actualidad los resultados obtenidos con cristales ordenados están por encima del 1 ps (ver Ref. 34 y 35 del Capítulo I). Así pues, los cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  codopados con Tm y Ho ofrecen una posibilidad interesante para reducir la duración de los pulsos láser en esta región espectral.

La Figura 7.20 presenta las características del rendimiento láser de los cristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  codopados con Tm y Ho. En este caso el rendimiento fue muy sensible al calentamiento de las muestras debido a la mayor concentración de Tulio en el cristal, si bien la operación en régimen de bombeo pulsado permite obtener eficiencias de conversión similares a las de los monocristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  codopados con Tm y Ho. Por su parte la sintonizabilidad del láser se restringe a la emisión del Holmio. Este comportamiento está relacionado con la mayor concentración de Tm y Ho en el cristal de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  (ver Tabla 6.14) respecto al  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ . Esto estimula la tasa de transferencia Tm-Ho lo que induce que sólo se alcance ganancia óptica en este último ión.



**Figura 7.20.** (A) Rendimiento láser bajo bombeo continuo (cw) y pulsado (q-cw) a 300 K de un cristal de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:5\text{mol\%Tm}, 0.5\text{mol\%Ho}$ . (B) Espectro de sintonía del láser.

En resumen, los cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}, \text{Ho}$  han permitido ampliar significativamente el rango de sintonía láser y mediante el control de la concentración relativa de ambos iones se pueden seleccionar regiones espectrales con pequeñas variaciones de la potencia emitida, lo cual es un buen indicio de su potencial para soportar pulsos láser ultracortos ( $< 100$  fs) en  $\lambda = 2$   $\mu\text{m}$ .

## 7.6. ¿PUEDEN LAS EPITAXIAS COMPENSAR LA BAJA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS DOBLES WOLFRAMOS TETRAGONALES?

Las Figuras 7.14, 7.18 y 7.20.A muestran que la respuesta láser de los monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  dopados con Tulio en algunos casos no mantiene una relación lineal entre la potencia absorbida y la potencia emitida. Particularmente, esto ocurre cuando se utilizan acopladores ópticos de salida con baja transmisión, lo que aumenta la potencia dentro de la cavidad óptica. De esta forma aumenta la temperatura en el cristal, ya que su conductividad térmica es baja y no puede disipar de manera eficiente el calor acumulado. Situaciones similares se han observado en estos mismos cristales dopados con Iterbio.

Las epitaxias de dobles wolfratos tetragonales estudiadas en las secciones 5.2 y 5.3, suponen los primeros pasos para ayudar a solucionar o, al menos, mitigar el problema del calentamiento de los dobles wolfratos  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  utilizados como medios láser. Las capas dopadas con Yb como medio láser se soportan en un sustrato transparente. La relación de volumen entre la capa con un espesor típicamente de  $100 \mu\text{m}$  y el sustrato de espesor  $1 \text{ mm}$  es de 1 a 10. Dado que el sustrato no absorbe ni la luz de bombeo ni la de emisión, no se calienta directamente, sino que presumiblemente actúa como foco frío reduciendo la temperatura de la capa dopada. Los discos utilizados para láseres de alta potencia incluso tras ser refrigerados por agua, alcanzan temperaturas de trabajo superiores a  $100^\circ\text{C}$ . El aumento de la temperatura en la región concéntrica al haz de bombeo modifica los índices de refracción y el material actúa como una lente, lo que deteriora las propiedades del haz láser y en caso de producir focalización termina por dañar mecánicamente el cristal. El sustrato ayuda sin duda a mantener la rigidez mecánica de la capa evitando su fractura.

Aunque los parámetros de red de todos los dobles wolfratos tetragonales son próximos entre sí, para minimizar los defectos de crecimiento se ha diseñado la composición de sustratos transparentes a fin de obtener el mismo parámetro de red que la capa dopada a crecer. La otra condición impuesta al trabajo es que los sustratos puedan ser crecidos mediante el método Czochraski a fin de que su producción sea eficiente.

Fruto de estos condicionantes, en la Figura 5.8 se discutieron las relaciones de composición que deben existir entre la capa y el sustrato. De las dos combinaciones capa/ sustrato estudiadas sólo las epitaxias  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2/\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  han dado lugar a capas con buena calidad óptica y que presentan propiedades espectroscópicas similares a las del cristal, ver Figuras 5.22 y 5.23. Los sustratos con corte c parecen sin duda más adecuados para el crecimiento de epitaxias ya que evitan la presencia de fracturas asociadas al plano de exfoliación del doble wolfrato y a su vez se reduce la anisotropía de las propiedades estructurales y térmicas en el plano de crecimiento. Aunque hasta la fecha sólo se han conseguido epitaxias relativamente delgadas ( $10 \mu\text{m}$ ), parece previsible que la optimización de las condiciones experimentales posibilite el crecimiento de capas más gruesas.

La mala calidad de las epitaxias  $\text{NaLa}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}(\text{WO}_4)_2/\text{NaLa}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$  debe ser achacada en primer lugar a la baja calidad cristalina de los sustratos utilizados. Adicionalmente el intervalo de temperatura entre la disolución del sustrato y el crecimiento de la lámina es muy estrecho, seguramente no superior a  $1^\circ\text{C}$  (Tabla 5.7). Ello supone que el control del crecimiento es complejo.

Como conclusión, podemos decir que los resultados obtenidos sobre el crecimiento de epitaxias de dobles wolframatos tetragonales son prometedores, pero aún requieren de un proceso de optimización de las condiciones de crecimiento. En el futuro debe prestarse particular atención a la calidad cristalina de los sustratos utilizados que deben estar completamente libres de defectos. Aunque en este trabajo ya se han analizado las dos alternativas que incluyen un sustrato  $\text{NaT}_{1-x}\text{D}_x(\text{WO}_4)_2$  de fundido congruente, dada la buena miscibilidad de compuestos con la misma estructura cristalina, en trabajos futuros podrían incluirse compuestos con sustitución parcial del wolframio por molibdeno, o bien del Na por Li o K en el caso particular del  $\text{Na}_{1-y}\text{K}_y\text{La}(\text{WO}_4)_2$ . De hecho las sustituciones de W por Mo han dado lugar a monocristales de  $\text{NaY}(\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_4)_2$  con fase tetragonal.<sup>20</sup> La comparación de los parámetros de red de estos cristales mixtos con los reportados en la Tabla 2.4 para los DW tetragonales muestra que la sustitución de W por Mo aumenta los parámetros de red, por lo que se añade un grado de libertad al diseño de las epitaxias con dobles wolframatos y molibdatos tetragonales.

## 7.7. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> E. Ya Rode, V. N. Karpov, M. M. Ivanova, "Influence of the Rare-earth ion on the phases formed in the  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-R}_2(\text{WO}_4)_3$  systems (where E is a rare-earth element)". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 16(6), 905-908 (1971).
- <sup>2</sup> H. Zhao, J. Wang, H. Zhang, J. Li, J. Zhang, Z. Ling, H. Xia. "Crystal growth of  $\text{Nd:NaLu(WO}_4)_2$ ". *Materials Letters* 61(25), 4697-4699, 2007.
- <sup>3</sup> A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J. M. Cano-Torres, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo. "Continuous-wave tunable and femtosecond mode-locked laser operation of  $\text{Yb:NaY(MoO}_4)_2$ ". *Journal of the Optical Society of America B* 25(8), 1341-1349, 2008.
- <sup>4</sup> A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, X. Han, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle. "Tunable continuous wave and femtosecond mode-locked  $\text{Yb}^{3+}$  laser operation in  $\text{NaLu(WO}_4)_2$ ". *Journal of Applied Physics* 101(6), 063110\_1-7, 2007.
- <sup>5</sup> M. D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo. "Growth and spectroscopic investigation of ytterbium-doped  $\text{NaLa(WO}_4)_2$  single crystals". *Journal of Crystal Growth* 275(1-2), e819-e825, 2005.
- <sup>6</sup> Y. K. Voron'ko, K. A. Subbotin, V. E. Shukshin, D. A. Lis, S. N. Ushakov, A. V. Popov, E. V. Zharikov. "Growth and spectroscopic investigations of  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{NaGd(MoO}_4)_2$  and  $\text{NaLa(MoO}_4)_2$ -new promising laser crystals". *Optical Materials* 29(2-3), 246-252, 2006.
- <sup>7</sup> T. Y. Fan, R. L. Byer. "Modeling and CW operation of a quasi three level 946 nm Nd:YAG laser". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 23(5), 605-612, 1987.
- <sup>8</sup> R. C. Stoneman, L. Esterowitz. "Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG cw lasers". *Optics Letters* 15(9), 486-488, 1990.
- <sup>9</sup> G. Galzerano, F. Cornacchia, D. Parisi, A. Toncelli, M. Tonelli, P. Laporta "Widely tunable 1.94  $\mu\text{m}$  Tm:BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> laser". *Optics Letters* 30(5), 854-856, 2005.
- <sup>10</sup> X. Mateos, V. Petrov, J. Liu, M. C. Pujol, U. Griebner, M. Aguiló, F. Díaz, M. Galán, G. Viera. "Efficient 2- $\mu\text{m}$  continuous-wave laser oscillation of  $\text{Tm}^{3+}:\text{KLu(WO}_4)_2$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 42(10), 1008-1015, 2006.
- <sup>11</sup> O. Silvestre, M. C. Pujol, M. Rico, F. Güell, M. Aguiló, F. Díaz. "Thulium doped monoclinic  $\text{KLu(WO}_4)_2$  single crystals: growth and spectroscopy". *Applied Physics B* 87(4), 707-716, 2007.
- <sup>12</sup> S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke. "Infrared cross-section measurements for crystals doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ ". *IEEE Journal of Quantum Electronics* 28(11), 2619-2630, 1992.
- <sup>13</sup> J. K. Jabczynski, W. Zendzian, J. Kwiatkowski, H. Jelínková, J. Šulc, M. Němec. "Actively Q-switched, diode pumped thulium laser". *Laser Physics Letters* 4(12), 863-867, 2007.
- <sup>14</sup> B. M. Walsh, N. P. Barnes, B. Di Bartolo. "Branching ratios, cross sections, and radiative lifetimes of rare earth ions in solids: Application to  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{LiYF}_4$ ". *Journal of Applied Physics* 83(5), 2772 – 2787, 1998.
- <sup>15</sup> R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Sobczyk, P. Černý, J. Šulc, H. Jelínková, Y. Urata, M. Higuchi. "Comparative optical study of thulium-doped  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$ , and  $\text{LuVO}_4$  single crystals". *Physical Review B* 74(3), 035103\_1-14, 2006.
- <sup>16</sup> S. Gołąb, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, T. Łukasiewicz, W. Ryba-Romanowski. "Optical properties of  $\text{YVO}_4$  crystals singly doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ". *Journal of Alloys and Compounds* 341(1-2), 165-169, 2002.
- <sup>17</sup> Y. F. Li, Y. Z. Wang, Y. L. Ju. "Comparative study of LD-pumped Tm:YAG and Tm:LuAG lasers". *Laser Physics* 18(6), 722-724, 2008.
- <sup>18</sup> K. Ohta, H. Saito, M. Obara. "Spectroscopic characterization of  $\text{Tm}^{3+}:\text{YVO}_4$  crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm". *Journal of Applied Physics* 73(7), 3149-3152, 1993.
- <sup>19</sup> X. Han, F. Fusari, M. D. Serrano, A. A. Lagatsky, J. M. Cano-Torres, C. T. A. Brown, C. Zaldo W. Sibbett, "Continuous-wave laser operation of Tm and Ho co-doped  $\text{NaY(WO}_4)_2$  and  $\text{NaLu(WO}_4)_2$  crystals". *Optics Express* 18(6), 5413-5419, 2010.
- <sup>20</sup> L. Xua, J. Chena, "Growth, structure and spectral characteristics of  $\text{NaY(W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_4)_2$  crystal." *Journal of Crystal Growth* 306(2), 311-315, 2007.

# CONCLUSIONES



Las conclusiones más relevantes de este trabajo se incluyen a continuación:

El método Czochralski posibilita el crecimiento de monocristales de los compuestos  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{Y}$ ,  $\text{La}$  y  $\text{Gd}$ , mientras que el crecimiento de monocristales del compuesto  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  requiere el empleo de técnicas de solución a alta temperatura, con empleo de un solvente ( $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  más frecuentemente). En ambos casos los cristales obtenidos poseen una estructura cristalina tetragonal. Las matrices cristalizadas por el método Czochralski presentan deficiencia de Sodio y exceso de incorporación del catión trivalente a diferencia de los crecidos en solución, cuya composición es más próxima a la estequiometría de su fórmula química.

La incorporación de Tulio a los cristales obtenidos por el método Czochralski modifica la congruencia del fundido y de este modo limita la cantidad máxima de Tulio que se puede incorporar a la red manteniendo la calidad óptica de los monocristales. De manera aproximada los límites de incorporación del  $\text{Tm}$  en cristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{Y}$ ,  $\text{La}$  y  $\text{Gd}$  son 8% molar en el fundido para el primer caso, y 5% molar para las matrices con  $\text{La}$  y  $\text{Gd}$ , en las condiciones experimentales descritas. El coeficiente de segregación del  $\text{Tm}^{3+}$  en los DW tetragonales estudiados está comprendido en los rangos 0.400-0.504, 0.450-0.750, 0.700-0.971 y 1.134-1.171 para  $T = \text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$  y  $\text{Lu}$ , respectivamente, en el intervalo de composiciones analizadas.

Los cristales de  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  dopados con Tulio crecidos por el método Czochralski en aire presentan coloración. Si bien ésta puede eliminarse parcialmente mediante recocidos a alta temperatura (900 °C), los defectos residuales limitan la aplicación láser de estos cristales.

Los parámetros de red de los monocristales  $\text{NaT}_{1-x}\text{D}_x(\text{WO}_4)_2$  varían linealmente con el grado de sustitución ( $x$ ), adoptando valores intermedios a los correspondientes a los compuestos  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  y  $\text{NaD}(\text{WO}_4)_2$ . Esto ha permitido diseñar un método para ajustar los parámetros de red de los sustratos transparentes con los de láminas gruesas dopadas con Iterbio, a fin de obtener una diferencia nula de los parámetros de red de la lámina y el sustrato.

El método de epitaxia en fase líquida con un flujo de  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  permite el crecimiento de láminas de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  sobre sustratos transparentes de  $\text{NaGd}_{0.88}\text{Y}_{0.12}(\text{WO}_4)_2$ . Las láminas crecidas sobre sustratos con corte **a** presentan buena calidad óptica en espesores de hasta 70  $\mu\text{m}$ , si bien muestran fracturas paralelas al plano **c**, que es el plano de exfoliación natural del cristal. Las láminas crecidas sobre sustratos con corte **c** no presentan fracturas pero sólo cristalizan con buena calidad óptica durante las primeras fases del crecimiento, esto es, espesores del orden de 10  $\mu\text{m}$ . La anchura de las reflexiones de difracción de rayos X muestra que la calidad cristalina de las láminas está próxima a la del sustrato monocristalino y que las láminas poseen las propiedades anisotrópicas de los monocristales.

El  $\text{Yb}^{3+}$  se incorpora a las láminas de  $\text{NaGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}(\text{WO}_4)_2$  crecidas por LPE con coeficiente de segregación similar al observado en monocristales. Las propiedades espectroscópicas del  $\text{Yb}^{3+}$  en la lámina son similares a las observadas en el monocristal  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}$ , si bien debido a la inferior calidad cristalina de la lámina las bandas de fluorescencia son más anchas y están peor definidas que en los monocristales.

La simetría local  $S_4$  correspondiente a los sitios del catión trivalente en la red tetragonal (grupo espacial  $I\bar{4}$ ) de los monocristales considerados,  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{La, Gd, Y y Lu}$ , explica el comportamiento en función de la polarización de la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  a baja temperatura (5 K). La observación a 5 K de la transición  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{P}_0$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  como una transición permitida en polarización  $\pi$  permite asignar la representación irreducible  $\Gamma_2$  al nivel fundamental  $^3\text{H}_6(0)$  del  $\text{Tm}^{3+}$ . Esta conclusión extendida a los otros monocristales isoestructurales considerados facilita la asignación de representaciones irreducibles al resto de niveles Stark del  $\text{Tm}^{3+}$ .

La extensión al rango infrarrojo medio (hasta 1800 nm) de la medida experimental a temperatura ambiente de los índices de refracción ordinario y extraordinario de los monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{La, Gd, Y y Lu}$ , confirma el carácter uniaxial de los cristales y permite analizar la espectroscopia del  $\text{Tm}^{3+}$  en base a resultados experimentales contrastados.

Las bandas ópticas de absorción y luminiscencia del  $\text{Tm}^{3+}$  en  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  presentan una anchura significativamente menor que en el resto de cristales considerados,  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{Gd, Y y Lu}$ . Esta propiedad se ha asociado a la sustitución preferente del  $\text{Tm}^{3+}$  en el sitio  $2d$  de la red del  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ , a diferencia de los otros cristales donde la sustitución se realiza preferentemente en el sitio  $2b$ . En todos los casos las propiedades espectroscópicas observadas se asignan a un centro promedio, no pudiendo resolverse contribuciones separadas del  $\text{Tm}^{3+}$  en sitios  $2b$  y  $2d$ .

La intensidad de la interacción del Campo del Cristal sobre el  $\text{Tm}^{3+}$  en monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  aumenta en la secuencia  $T = \text{La, Gd, Y y Lu}$  para los compuestos  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$ . Por otra parte la intensidad de las secciones eficaces de absorción aumenta en la secuencia  $T = \text{Gd, La, Y y Lu}$ . La diferente afinidad del  $\text{Tm}^{3+}$  por la ocupación de los sitios  $2b$  y  $2d$  podría ser la causa de la diferencia en ambas secuencias entre el La y el Gd.

Sólo en el caso del multiplete  $^1\text{D}_2$  del  $\text{Tm}^{3+}$  en los monocristales  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{La, Gd, Y y Lu}$ , el formalismo Judd-Ofelt predice valores de vida media radiativa consistentes con los obtenidos experimentalmente. La vida media radiativa calculada para los multipletes  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  y  $^3\text{F}_4$  es generalmente inferior a la observada a baja temperatura (11 K) en muestras con muy baja concentración de Tulio. El aumento de la concentración de Tulio reduce drásticamente los valores de la vida media y evidencia procesos de difusión de la excitación y de relajación/excitación cruzadas entre multipletes de iones  $\text{Tm}^{3+}$  vecinos.

Tras el bombeo al nivel  $^3\text{H}_4$  con  $\lambda \approx 796 \text{ nm}$ , se ha obtenido emisión láser del  $\text{Tm}^{3+}$  en la región  $\lambda \approx 1.95 \mu\text{m}$  (transición  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ). Los cristales de  $\text{NaT}(\text{WO}_4)_2$  con  $T = \text{Y y Lu}$  presentan mejor eficiencia láser que los de  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  o  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  si bien estos dos últimos también incorporan menor concentración de Tulio. Este comportamiento es consistente con el aumento de las secciones eficaces de absorción y emisión en la secuencia  $\text{Gd, La, Y y Lu}$ . Con monocristales de  $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$  se ha alcanzado una eficiencia de conversión de hasta un 57.5% de la potencia de bombeo absorbida y un máximo de potencia emitida superior a 400 mW.



La distribución cuasi aleatoria de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{T}^{3+}$  en torno a los sitios  $2b$  y  $2d$  (desorden local) así como la población a 300 K de niveles Stark excitados ( $^3\text{H}_6 \neq 0$ ) del multiplete fundamental contribuyen a la presencia de bandas de absorción y emisión anchas. Las secciones eficaces de ganancia de la transición láser sitúan el potencial de emisión estimulada en rangos entre 100 y 200 nm para valores de inversión de población entre los multipletes  $^3\text{F}_4$  y  $^3\text{H}_6$  de 0.3 y 0.4. Estas predicciones se han confirmado experimentalmente obteniendo sintonía láser en régimen de emisión continuo desde 1850 nm hasta 2050 nm en el monocristal  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ , con una anchura a mitad de altura de 142 nm.

El codopaje de Tm y Ho en cristales de  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  permite ampliar aún más el rango de sintonía láser en la región infrarroja, hasta aproximadamente 2080 nm, obtener regiones de sintonía con baja variación de la potencia de emisión láser y a la vez mantener la longitud de onda de bombeo en  $\lambda \approx 796$  nm. Este comportamiento se prevé de particular utilidad para la obtención de pulsos láser de femtosegundos. Cuando la intensidad del bombeo y la absorción del cristal son adecuadas se produce un fenómeno de transparencia inducida a la longitud de onda de emisión y varios canales de emisión del  $\text{Ho}^{3+}$  experimentan ganancia láser, dando lugar a emisión simultánea en  $\lambda = 2050$  nm y  $\lambda = 1935$  nm ó 1970 nm.



## APÉNDICE A

### ELEMENTOS DE MATRIZ PARA EL ANÁLISIS JUDD-OFELT

#### 1. Elementos de matriz $|\langle \psi | U^{(\lambda)} | \psi' \rangle|^2$ para el $\text{Tm}^{3+}$

La Tabla A.1 contiene los elementos de matriz relativos a las transiciones  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^3H_6$ , para el  $\text{Tm}^{3+}$ , empleados en el análisis Judd-Ofelt para evaluar la fuerza de oscilador,  $f_{DE}$  y la intensidad de línea,  $S$ , expresadas según las Ecuaciones 3.19 y 3.20.

$^{2S+1}L_J$	$ U^{(2)} ^2$	$ U^{(4)} ^2$	$ U^{(6)} ^2$
$^3F_4$	0.5470	0.7355	0.2462
$^3H_5$	0.1073	0.2313	0.6381
$^3H_4$	0.2300	0.1032	0.5880
$^3F_3$	0	0.3162	0.8408
$^3F_2$	0	0	0.2609
$^1G_4$	0.0006	0.0355	0.2082
$^1D_2$	0	0.3352	0.0919

**Tabla A.1.** Elementos de matriz para las transiciones  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^3H_6$  del  $\text{Tm}^{3+}$ .

#### 2. Elementos de matriz $|L + 2S|$ para el cálculo de la intensidad de línea dipolar magnética, $S_{DM}$ .

En función de la relación entre el número cuántico  $J$  de los multipletes implicados en la transición, los elementos de matriz se calculan aplicando las siguientes relaciones, siendo  $L$ ,  $S$  y  $J$  los números cuánticos del multiplete fundamental ( $^3H_6$  en  $\text{Tm}^{3+}$ ) y  $J'$  el número cuántico del multiplete excitado.

1). Si  $J' = J$

$$|L + 2S| = \hbar \left\{ 1 + \left\{ \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{[2J(J+1)]} \right\} \right\} \sqrt{J(J+1)(2 \cdot J + 1)} \quad (\text{A.1})$$

2). Si  $J' = J-1$

$$|L + 2S| = \hbar \sqrt{\left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L-J+1)(S+J-L)(L+J-S)]}{4J} \right\}} \quad (\text{A.2})$$

3). Si  $J' = J+1$

$$|L + 2S| = \hbar \sqrt{\left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J-L+1)(L+J-S+1)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}} \quad (\text{A.3})$$



## APÉNDICE B

### LISTA DE PUBLICACIONES

En el presente apéndice se enumeran las publicaciones, de las que es partícipe el autor de la presente tesis, ordenadas por orden cronológico.

**I.** X. Han, F. Fusari, M. D. Serrano, A. A. Lagatsky, **J. M. Cano-Torres**, C. T. A. Brown, C. Zaldo, W. Sibbett. “Continuous-wave laser operation of Tm and Ho co-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals”. *Optics Express* 18(6), 5413-5419, 2010.

**II.** A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, **J. M. Cano-Torres**, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo. “Continuous-wave tunable and femtosecond mode-locked laser operation of Yb:NaY(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>”. *Journal of the Optical Society of America B* 25(8), 1341-1349, 2008.

**III.** X. Han, **J. M. Cano-Torres**, M. Rico, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov. “Spectroscopy and efficient laser operation near 1.95  $\mu\text{m}$  of Tm<sup>3+</sup> in disordered NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>”. *Journal of Applied Physics* 103(8), 083110\_1-8, 2008.

**IV.** **J. M. Cano-Torres**, X. Han, A. García-Cortés, M. D. Serrano, C. Zaldo, F. J. Valle, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov. “Infrared spectroscopy and laser characterization of Tm in disordered double tungstates”. *Materials Science and Engineering B* 146(1-3), 22-28, 2008.

**V.** A. García-Cortés, **J. M. Cano-Torres**, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, S. Rivier, X. Mateos, U. Griebner, V. Petrov. “Spectroscopy and lasing of Yb-doped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: tunable and femtosecond mode-locking operation”. *IEEE Journal of Quantum Electronics* 43(9), 758-764, 2007.

**VI.** J. Liu, **J. M. Cano-Torres**, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov. “Continuous wave diode-pumped operation of an Yb:NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> laser at room temperature”. *Optics & Laser Technology* 39(3), 558-561, 2007.

**VII.** A. García-Cortés, X. Han, **J. M. Cano-Torres**, C. Cascales, C. Zaldo, X. Mateos, S. Rivier, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle. “Tunable continuous wave and femtosecond mode-locked Yb<sup>3+</sup> laser operation in NaLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>”. *Journal of Applied Physics* 101(6), 063110\_1-7, 2007.

**VIII.** **J. M. Cano-Torres**, M. D. Serrano, C. Zaldo, M. Rico, X. Mateos, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, F. J. Valle, M. Galán, G. Viera. “Broadly tunable laser operation near 2  $\mu\text{m}$  of Tm<sup>3+</sup> in locally disordered crystal of NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>”. *Journal of the Optical Society of America B* 23(12), 2494-2502, 2006.

**IX.** V. Petrov, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, X. Mateos, **J. M. Cano-Torres**, V. Volkov, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, X. Han, C. Zaldo. “Continuous wave laser operation of disordered double tungstate and molybdate single crystals doped with ytterbium”. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352(23-25), 2371-2375, 2006.

**X.** M. Rico, J. Liu, **J. M. Cano-Torres**, A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, U. Griebner, V. Petrov. “Continuous wave and tunable laser operation of  $\text{Yb}^{3+}$  in disordered  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ ”. *Applied Physics B* 81(5), 621-625, 2005.

**XI.** J. Liu, **J. M. Cano-Torres**, C. Cascales, F. Esteban-Betegón, M. D. Serrano, V. Volkov, C. Zaldo, M. Rico, U. Griebner, V. Petrov. “Growth and continuous wave laser operation of disordered crystals of  $\text{Yb}^{3+}:\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  and  $\text{Yb}^{3+}:\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ ”. *Physica Status Solidi A* 202(4), R29-R31, 2005.

